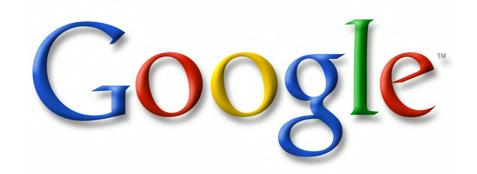



UC-NRLF
B 3 959 057







Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Referate und Übersichten.

Kritische Präparatenstudien.

Von

S. P. L. Sörensen.

III. Darstellung von einigen Kobaltidverbindungen.

Im Jahre 1886 veröffentlichte Fr. Kehrmann[1], dafs er ein Kobaltidkaliumoxalat von analoger Zusammensetzung der schon lange bekannten Chrom- und Eisenkaliumoxalate, $K_6R_2(C_2O_4)_6.6aq$, dargestellt hatte. Er bekam die Kobaltidverbindung durch geeignete Behandlung von Kobaltoxydhydrat mit saurem Kaliumoxalat, fein gepulverter Oxalsäure und etwas Wasser. Die im Laufe von zwei bis drei Wochen gebildete tiefgrüne Lösung versetzte er mit dem gleichen Volumen starken Alkohol, wobei das Salz als grüne Krystallmasse ausfiel, mufste aber umkrystallisiert werden. Kehrmann führt zwei gut passende Oxalsäurebestimmungen und einige der wichtigsten Umsetzungen des Salzes an, er hatte aber nur wenig Substanz zu seiner Verfügung. Erst später gelang es Kehrmann und Pickersgill[1] das Salz in etwas gröfserer Menge auf elektrolytische Weise darzustellen und davon eine vollständige Analyse vorzunehmen. Fast gleichzeitig wurde von H. Marshall[3] das entsprechende Ammoniumsalz elektrolytisch dargestellt, und die Analyse gab, wie zu erwarten war, die Formel $(NH_4)_6Co_2(C_2O_4)_6.6aq$. Auch auf diese elektrolytische Weise kann man nur kleine Mengen dieser Salze darstellen, Kehrmann und Pickersgill benutzten z. B. zu jeder Elektrolyse 10 g Kobaltoxalat und davon wurde durch mehrere Operationen 3 bis 4 g des Doppelsalzes gewonnen. Auf rein chemische Weise kann man aber leicht jede Quantität dieser Salze darstellen, indem Kobaltoxalat in Gegenwart von Kalium- oder Ammoniumoxalat in essigsaurer oder oxalsaurer Lösung durch Natriumsuperoxyd, Baryumsuperoxyd, aber besonders bequem durch Bleisuperoxyd oxydiert wird.

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **19**, 3101.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1891), **24**, 2324.

[3] *Journ. chem. Soc. London* (1891), **59**, 769.

Referate und Übersichten.

Kritische Präparatenstudien.

Von

S. P. L. Sörensen.

III. Darstellung von einigen Kobaltidverbindungen.

Im Jahre 1886 veröffentlichte Fr. Kehrmann[1], dafs er ein Kobaltidkaliumoxalat von analoger Zusammensetzung der schon lange bekannten Chrom- und Eisenkaliumoxalate, $K_6R_2(C_2O_4)_6.6aq$, dargestellt hatte. Er bekam die Kobaltidverbindung durch geeignete Behandlung von Kobaltoxydhydrat mit saurem Kaliumoxalat, fein gepulverter Oxalsäure und etwas Wasser. Die im Laufe von zwei bis drei Wochen gebildete tiefgrüne Lösung versetzte er mit dem gleichen Volumen starken Alkohol, wobei das Salz als grüne Krystallmasse ausfiel, mufste aber umkrystallisiert werden. Kehrmann führt zwei gut passende Oxalsäurebestimmungen und einige der wichtigsten Umsetzungen des Salzes an, er hatte aber nur wenig Substanz zu seiner Verfügung. Erst später gelang es Kehrmann und Pickersgill[2] das Salz in etwas gröfserer Menge auf elektrolytische Weise darzustellen und davon eine vollständige Analyse vorzunehmen. Fast gleichzeitig wurde von H. Marshall[3] das entsprechende Ammoniumsalz elektrolytisch dargestellt, und die Analyse gab, wie zu erwarten war, die Formel $(NH_4)_6Co_2(C_2O_4)_6.6aq$. Auch auf diese elektrolytische Weise kann man nur kleine Mengen dieser Salze darstellen, Kehrmann und Pickersgill benutzten z. B. zu jeder Elektrolyse 10 g Kobaltoxalat und davon wurde durch mehrere Operationen 3 bis 4 g des Doppelsalzes gewonnen. Auf rein chemische Weise kann man aber leicht jede Quantität dieser Salze darstellen, indem Kobaltoxalat in Gegenwart von Kalium- oder Ammoniumoxalat in essigsaurer oder oxalsaurer Lösung durch Natriumsuperoxyd, Baryumsuperoxyd, aber besonders bequem durch Bleisuperoxyd oxydiert wird.

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **19**, 3101.
[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1891), **24**, 2324.
[3] *Journ. chem. Soc. London* (1891), **59**, 769.

Das Kobaltidkaliumoxalat wird auf folgende Weise dargestellt: Eine Mischung von 25 g Kobaltkarbonat, 250 ccm gesättigter Kaliumoxalatlösung und 200 ccm bis 230 ccm gesättigter Oxalsäurelösung wird unter Schütteln auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles Kobaltkarbonat aufgelöst ist. Nach Kühlung unter dem Wasserhahn bis ca. 40° C. wird 30 g Bleisuperoxyd und danach unter stetigem Schütteln und wiederholter Kühlung 50 ccm halbverdünnte Essigsäure in Anteilen zugesetzt. Nach kurzem Stehen in kaltem Wasser bis zu vollständiger Abkühlung wird filtriert, wobei man eine tiefgrüne Lösung (F_I) und einen Rest bekommt, der letztere giebt durch wiederholtes Waschen mit wenig kaltem Wasser ein zweites Filtrat (F^{II}). Die Hauptflüssigkeit (F_I) wird mit Weingeist nach und nach und ziemlich langsam gefällt[1], man benutzt 300—400 ccm 96%tigen Weingeist und mufs nach jedem Zusatz mit einem Spatel gut umrühren und reiben. Nach beendigter Fällung und kurzem Stehen in kaltem Wasser wird die Mutterlauge abgegossen und der Niederschlag auf einem Filter möglichst gut von Flüssigkeit befreit. Danach wird der Niederschlag wieder in ein Becherglas gebracht und ein paar Mal mit Weingeist geschlemmt, die anwesende Mutterlauge wird hierbei milchartig getrübt und wird so gut wie möglich abgegossen. Schliefslich wird das Salz mit Weingeist auf ein Filter gebracht, ein paar Mal mit absolutem Alkohol gewaschen und in der Luft, gegen direkten Sonnenschein geschützt, getrocknet. Die Ausbeute beträgt 72—80 g Salz (S_I); berechnet von 25 g Kobaltkarbonat mit 42% met. Co: ca. 88 g. Die Mutterlauge von S_I wird mit F_{II} gemischt und dann mit dem Schlemmweingeit (siehe oben) gefällt, der Niederschlag wird wie oben behandelt, indem man den früher benutzten Waschalkohol hier wieder anwendet. Die Ausbeute beträgt 5—8 g weniger schönes Salz (S_{II}).

S_I ist nicht vollständig rein und wird daher durch Lösung in möglichst wenig Wasser und Wiederausscheidung durch Weingeist umkrystallisiert. Zur Lösung wird das Salz bei gewöhnlicher Temperatur mit ca. 150 ccm Wasser und nach Filtrierung der Rest zwei- bis dreimal je mit 25 ccm Wasser geschüttelt; nach Filtrierung hat man dann eine Lösung (F_{III}) und einen Rest, welcher mit S_{II} zusammengenommen und mehrere Male mit wenig Wasser behandelt eine zweite Lösung (F_{IV}) liefert. Gewöhnlich bleibt ein kleiner unlöslicher Rest zurück, welcher hauptsächlich aus Kobaltooxalat und

---

[1] Am besten durch Hilfe einer Spritzflasche.

ein wenig Bleioxalat besteht. F_{III} wird mit ca. 200 ccm 96%tigem Weingeist auf die oben beschriebene Weise gefällt, danach geschlemmt u. s. w., und schliefslich gut mit abs. Alkohol gewaschen. Die Ausbeute beträgt 55—60 g. Die Mutterlauge mit F_{IV} zusammengenommen liefert, mit dem Schlemm- und Waschweingeist behandelt, ein zweites Produkt, 10—20 g wiegend.

In einer Probe von dem auf diese Weise umkrystallisierten Salz kann keine Unreinigkeit nachgewiesen werden[1], beim Lösen von gröfseren Mengen (20—30 g) in Wasser bleibt doch ein sehr geringer Rest von Kobaltooxalat zurück, in welchem Spuren von Blei nachgewiesen werden können. Die Analyse zweier verschiedener Präparate, beide einmal umkrystallisiert, gab folgendes Resultat:

	Berechnet:		Gefunden: I.	II.
Co	59	11.94%	11.78%	11.81%
Ka_3	117	23.69%	23.54%	23.56%
$(C_2O_4)_3$	264	53.44%	53.38%	53.42%
$(H_2O)_3$	54	10.93%	—	—
	494	100.00%		

1.0237 g von Salz I gab beim Glühen und Behandlung des Restes mit Wasser eine Lösung, welche 0.3027 g H_2SO_4 zur Neutralisation forderte und einen Rückstand, der beim Glühen im Wasserstoffstrom bis zum konstanten Gewicht 0.1206 g Co nachliefs.

Auf dieselbe Weise forderte 1.1689 g von Salz II 0.346 g H_2SO_4 und liefs 0.138 g Co nach.

0.4361 g von Salz I gab durch Kochen mit Natronlösung und Filtrierung ein Filtrat, welches durch Filtrierung in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganatlösung 0.04233 g Sauerstoff verbrauchte.

Auf dieselbe Weise verbrauchte 0.4355 g von Salz II 0.0423 g Sauerstoff.

2.233 g von einer bei 19.8° C. gesättigten Lösung verbrauchte zur Oxydation der darin anwesenden Oxalsäure 0.05894 g Sauerstoff, 0.6066 g Salz entsprechend.

Bei 19.8° C. löst daher 100 g Wasser 37.3 g Kobaltidkaliumoxalat.

Das Kobaltidammoniumoxalat ist nicht so beständig wie das Kalisalz und viel löslicher als dieses sowohl in Wasser als in Weingeist, bei der Darstellung darf man daher nur wenig Wasser benutzen. 50 g Kobaltkarbonat, 150 g Ammoniumoxalat, 50 g krystallisierte Oxalsäure und 200 cc Wasser werden wie bei der Kalisalzdarstellung erwärmt, gekühlt und nach Zusatz von 60 g Blei-

[1] Hat man eisenhaltige Präparate zur Darstellung angewendet, kann eine kleine Menge Eisen im Salz gefunden werden.

superoxyd mit 40—50 ccm Eisessig in Anteilen unter stetigem Schütteln und wiederholter Kühlung versetzt. Nach beendigter Reaktion wird 300 ccm Weingeist nach und nach unter Schütteln zugesetzt, worauf das ganze $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde unter dem Wasserhahn gekühlt wird.

Durch Filtrierung bekommt man ein Filtrat (F_I) und einen Rest, der beim Waschen mit 30 $^0/_0$tigem Weingeist ein zweites Filtrat (F_{II}) liefert. F_I wird mit dem gleichen Volumen abs. Alkohol gefällt, indem man ganz wie bei der Kalisalzdarstellung arbeitet und besonders gut mit dem Spatel reibt, um das sich oft als Öltropfen ausscheidende Salz krystallinisch zu machen. Nach kurzem Stehen wird filtriert und das Salz ganz wie das Kalisalz behandelt, ebenso wird von der Mutterlauge und F_{II} ein zweites Produkt gewonnen. Die Ausbeute beträgt S_I: 85—90 g und S_{II}: 10—20 g (berechnet 153.4 g); durch Anwendung von mehr abs. Alkohol kann etwas mehr Salz gewonnen werden, lohnt sich aber nicht. Die Umkrystallisation wird ganz wie bei dem Kalisalz vorgenommen, man verwendet zur Lösung obenerwähnter Menge 50 ccm und danach 10—20 ccm Wasser, das Filtrat wird mit dem zwei- bis dreifachen Volumen abs. Alkohol gefällt etc.; man mufs dabei nur erinnern, dafs das Ammoniumsalz selbst in abs. Alkohol nicht unlöslich ist, und dafs dieses Salz leicht Krystallwasser in gewöhnlicher Luft abgiebt und daher möglichst schnell getrocknet werden mufs. Die Ausbeute beträgt 75—80 g als Hauptprodukt und 5—10 g als zweites Produkt.

Was die Reinheit des Salzes betrifft, gilt ganz was von dem Kalisalz gesagt ist. Die Analyse eines einmal umkrystallisierten Präparates gab folgendes Resultat:

	Berechnet:		Gefunden:
Co	59	13.69 $^0/_0$	13.66 $^0/_0$
$(NH_4)_3$	54	12.53 $^0/_0$	12.51 $^0/_0$
$(C_2O_4)_3$	264	61.25 $^0/_0$	60.92 $^0/_0$
$(H_2O)_3$	54	12.53 $^0/_0$	—
	431	100.00 $^0/_0$.	

2.0184 g gab beim Glühen im Wasserstoffstrom bis zum konstanten Gewicht 0.2757 g Co.

0.7515 g gab bei Destillation mit Natronlösung eine Ammoniakmenge, 0.2559 g H_2SO_4 entsprechend.

0.6608 g gab durch Kochen mit Natronlösung und Filtrierung ein Filtrat, welches durch Titrierung in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganatlösung 0.07319 g Sauerstoff verbrauchte.

1.055 g von einer bei 20.8° C. gesättigten Lösung verbrauchte zur Oxydation der darin anwesenden Oxalsäure 0.07397 g Sauerstoff 0.6642 g Salz entsprechend.

Bei 20.8° C. löst daher 100 g Wasser 170 g Kobaltidammoniumoxalat.

Ich bin damit beschäftigt, die Eigenschaften dieser Salze und ihre Umsetzungen näher zu untersuchen, und zwar besonders die Einwirkung von Ammoniak unter verschiedenen Verhältnissen auf deren Lösungen.

Kopenhagen, Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt, Juli 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Juli 1895.

Das Spektrum des Heliums.

Von

William Crookes.[1]

Die früher veröffentlichten Bestimmungen[2] der Wellenlängen der hauptsächlichsten Linien im Spektrum des aus Clevеit gewonnenen und nunmehr als Helium erkannten Gases, waren an der ersten vom Entdecker Prof. Ramsay dargestellten Probe ausgeführt, die naturgemäfs noch andere Gase, wie Stickstoff oder Wasserdampf, als Verunreinigungen enthielt, deren Spektrum teilweise mit dem wirklichen Heliumspektrum interferierte. Seitdem standen mir Dank der Güte des Prof. Ramsay und J. Norman Lockyer andere Proben des Gases aus verschiedenen Mineralien gewonnen und von beträchtlicher Reinheit, so weit die Verunreinigung sich wenigstens auf bekannte Beimengungen beziehen, zur Verfügung. Diese Proben wurden in verschiedenartige Röhren eingeschmolzen und durch Auspumpen verdünnt, bis sie die gröfste zur Beobachtung des Spektrums geeignetste Leuchtkraft zeigten. Meistensteils wurden keine inneren Elektroden angewendet, sondern das verdünnte Gas nur durch Induktion,[3] vermittelst äufserer, an beiden Enden der Röhren aufgesetzter Metallkappen zum Leuchten gebracht. Zu photographischen Zwecken wurde ein Quarzfensterchen am Ende der Röhre angebracht, so dafs das Spektrum des Gases in der Längsrichtung des Rohres photographiert werden konnte.

Meine Untersuchungen erstreckten sich besonders auf folgende fünf Proben:

1. Darstellung des Prof. Ramsay im März d. J. aus Cleveït.

2. Darstellung des Prof. Ramsay im Mai d. J. aus einem von Prof. Hillebrand übersendeten Uraninit durch Schwefelsäure dargestellt: gereinigt durch den Funkenstrom.

[1] Ins Deutsche übertragen von A. Rosenheim.

[2] *Chem. News* 71, 151.

[3] *Journ. of Inst. of Elect. Engineers.* 91. Teil. Band 20. Inaugural Address by the President William Crookes. 15. Jan. 1891.

3. Darstellung des Prof. Ramsay im Juni d. J. aus Bröggerit.

4. Darstellung des Prof. Lockyer im Juni d. J. durch fraktionierte Destillation aus einem von Prof. Brögger übersandten Bröggerit.

5. Probe von Prof. Ramsay. „Helium purissimum“, dargestellt aus verschiedenem Material und so weit als möglich gereinigt.

In der folgenden Tabelle sind für diese Proben die Bezeichnungen: 1. Clevëit, R., 2. Uraninit, R., 3. Bröggerit, R., 4. Bröggerit, L., gewählt. Es sind nur die stärksten und unzweifelhaft festgestellten Linien angeführt und die Wellenlängen auf die Skala von Rowland bezogen.

Für die Photographien wurden Platten verwendet, die in geeignete Kurven gebogen waren, um das ganze Spektrum zugleich scharf einstellen zu können. Das Funkenspektrum einer Legierung gleicher Teile von Quecksilber, Cadmium, Zink und Zinn wurde zugleich aufgenommen und verdeckte das Heliumspektrum teilweise; geeignete Linien dieser Metallspektra wurden als Normale genommen. Die Messungen wurden mit einem Mikrometer ausgeführt, das scharfe Ablesungen von 0.0001 und ungefähre von 0.00001 Zoll gestattete. Die Berechnungen wurden nach der Formel von Sir George Stocke angestellt unter Anwendung einer neuen mir gütigst von demselben Herrn mitgeteilten Korrektion, welche die Genauigkeit der Resultate wesentlich erhöhte.

(Siehe Tabelle S. 8 u. ff.)

Einige der stärker gebrochenen Linien rühren vielleicht von der Anwesenheit von Kohlenstoffverbindungen her. Um nämlich die Photographieen auszuführen, ist eine lange Expositionszeit von einigen Stunden notwendig; das Quarzfenster mufs mit einem organischen Bindemittel befestigt werden, das durch den starken Induktionsstrom allmählich zersetzt wird, und daher füllt sich der stärker gebrochene Teil des Spektrums mit Linien und Bändern, in denen die Streifen von Kohlenwasserstoffen, Kohlensäure und Cyan zu unterscheiden sind.

Manche Linien wechseln aufserordentlich in ihrer Intensität, je nach den Mineralien, aus denen das Gas herrührt. Aufser bei den

b = beobachtet.

Wellen-länge	Intensität	Farbe	Beobachtet in Probe 1. Cleveït, R.	2. Uraninit, R.	3. Bröggerit, R.	4. Bröggerit, L.	5. Hel. pur.	Entsprechende Linien anderer Beobachter
7065.5	5	rot	b	b	b	b	b	Young 7065.5 (Chromosphäre)
6678.1	8	rot	b	b	b	b	b	Thalén 6677, Lockyer 6678, Young 6678.3 (Chromosphäre)
5876.0	30	gelb	b	b	b	b	b	Die charakteristische Heliumlinie: Thalén 5875.9, Rowland 5875.98, Young 5876 (Chromosphäre)
5062.15	3							
5047.1	5	grüngelb			b	b	b	Thalén 5048
5015.9	7	grün	b	b	b	b	b	Thalén 5016, Young 5015.9 (Chromosphäre)
4931.9	3							
4922.6	10	„	b	b	b	b	b	Thalén 4922, Young 4922.3 (Chromosphäre)
4870.6	7	„		b				Young 4870.4 (Chromosphäre)
4847.3	7	„		b				Young 4848.7 „
4805.6	9	„		b				Young 4805.25 „
4764.4	2							Wasserstofflinie 4764.0
4735.1	10	grünblau		b				
4713.4	9	blau	b	b	b	b	b	Thalén 4713.5, Young 4713.4 (Chromosphäre)
4658.5	8	„		b				
4579.1	3	hellblau		b				Lockyer 4580 aus verschiedenen Mineralien. Ich konnte sie nicht in den Gasen vom Bröggerit finden. Wasserstofflinie bei 4580.1

4544.1	5							
4520.9	3	hellbau		b				LOCKYER 4522 aus verschiedenen Mineralien, YOUNG 4522.9 (Chromosphäre), nicht vorhanden im Bröggerit
4511.4	5	blau		b				Zusammenfallend mit dem hellen Teil des Kohlenstoffspektrums im Cy und CO_2
4497.8	2							Wasserstofflinie 4498.75
4471.5	10	blau	b	b	b	b	b	Eine sehr starke Linie mit je einer schwachen an beiden Seiten zu einer Dreiheit verbunden. YOUNG 4471.8 (Chromosphäre), LOCKYER 4471 aus Bröggerit
4435.7	9						b	
4437.1	1							YOUNG 4437.2 (Chromosphäre)
4428.1	10			b				Ein zusammengehöriges Paar von Linien. YOUNG 4426.6 und 4425.6 (Chromosphäre)
4424.0	10			b				
4399.0	10			b				LOCKYER 4398 aus Mineralien, YOUNG 4398.9 (Chromospäre)
4386.3	6		b	b	·b	b	b	YOUNG 4385.4 (Chromosphäre)
4378.8	8			b				Zusammengehöriges Linienpaar
4371.0	8			b				
4348.4	10			b				LOCKYER 4347 aus Mineralien
4333.9	10		b	b				Wahrscheinlich Doppellinie
4298.7	6			b				LOCKYER 4338 aus Mineralien YOUNG 4298.5 (Chromosphäre)
4281.3	5			b				
4271.0	5			b				Die starke Anfangslinie des Stickstoffspektrums liegt nahe bei dieser Linie

b beobachtet.

Wellenlänge	Intensität	Farbe	Beobachtet in Probe 1. Cleveït, R.	2. Uraninit, R.	3. Bröggerit, R.	4. Bröggerit, L.	5. Hel. pur.	Entsprechende Linien anderer Beobachter
4258.8	7		b	b	b	b	b	
4227.1	5			b				Young 4226.89 (Chromosphäre)
4198.6	9		sehr schwach	b		sehr schwach		
4189.9	9		„ „	b		„ „		
4181.5	9		„ „	b		„ „		
4178.1	1							Sehr schwache Linie. Lockyer 4177 aus verschiedenen Mineralien, Young 4179.5 (Chromosphäre)
4169.4	6						b	
4157.6	8			stark	sehr schwach	sehr schwach		
4143.9	7		stark	schwach		stark	stark	Lockyer 4145 aus Mineralien
4121.3	7			b	b	b	b	
4044.3	9		b	b				
4026.1	10		b	b		b	b	Zusammengehöriges Linienpaar. Lockyer 4026.5 aus Bröggerit
4024.15	6		b	b		b	b	
4012.9	7		b	b	b	b	b	
4009.2	7						b	
3964.8	10		b			b	b	Mittellinie von drei zusammengehörigen. Hale 3964 (Chromosphäre)
3962.3	4		b	b	b	b	b	
3948.2	10		sehr schwach	sehr stark				Lockyer 3947 aus Bräggerit. Ekliptische Linie bei 3948.2
3925.8	2						b	
3917.0	2						b	

3913.2	4			b			b	HALE 3913.5 (Chromosphäre)
3890.5	9		b	b	b	b	b	Zusammengehörige drei Linien. LOCKYER 3889 aus Bröggerit, HALE 3888.73 (Chromosphäre). Starke Wasserstofflinie bei 3889.15
3888.5	10		b	b	b	b	b	
3885.9	9		b	b	b	b	b	
3874.6	6							
3867.7	8			b			b	
3819.4	10		b	b	b	b	b	DESLANDRES 3819.8 (Chromosphäre)
3800.6	4						b	
3732.5	5						b	HALE 3733.3 (Chromosphäre)
3705.4	6		b	b	b	b	b	DESLANDRES 3705.9 (Chromosphäre)
3642.0	8			b				
3633.3	8						b	
3627.8	5			b				
3613.7	9						b	
3587.0	5						b	
3447.8	8						b	
3353.8	5						b	
3247.5	2						b	
3187.3	10		sehr schwach	sehr schwach		stark	stark	Mittellinie einer Dreiheit
2944.9	8					b	b	
2536.5	8						b	Quecksilberlinie 2536.72
2479.1	4						b	
2446.4	2						b	
2419.8	2						b	

von Prof. KAYSER angeführten gelben und grünen Linien, 5876 und 5016, die in der Intensität derartig schwanken, dafs sie von zwei verschiedenen Elementen herrühren, habe ich noch in vielen anderen Fällen einen ähnlichen Unterschied, je nach der Herkunft des Gases, konstatieren können.

Führt man nur die stärksten Linien von der Intensität 10, 9, 8 an, ohne Berücksichtigung derer, die sich nur in Spuren in anderen Mineralien finden, so ergiebt sich für das aus dem Uraninit gewonnene Gas das Spektrum:

4735.1	4348.4
4658.5	4198.6
4428.1	4189.9
4424.0	4181.5
4399.0	4157.6
4378.8	3948.2
4371.0	3642.0

Folgende starke Linien finden sich in allen Gasproben:

7065.5	4258.8
6678.1	4012.9
5876.0	3962.3
5015.9	3890.5
4922.6	3888.5
4713.4	3885.9
4471.5	3819.4
4386.3	3705.4

Die Anordnung der Linien in obiger Tabelle kann möglicherweise noch einer Korrektur unterzogen werden. Die Intensitäten der Linien sind nach Photographieen festgestellt worden, die sehr verschieden lange exponiert wurden; bisweilen sehr lange, um auch lichtschwache Linien auf die Platte zu bringen, bisweilen nur kurze Zeit, um die Struktur der starken Linien zu beobachten. Da sich aus diesem Umstande natürlich eine Schwankung der relativen Intensität ergiebt, so mufs man Kritik üben, ob z. B. eine Linie die Intensität 7 oder 8 hat. Da nun in obiger Tabelle die Linien mit Intensitäten unter 8 nicht aufgeführt sind, so mag wohl durch andere Photographieen mit andersartiger Intensitätsmessung die obige Anordnung in etwas geändert werden.

Die folgende Tabelle bringt die Linien, die wahrscheinlich mit den in der Chromosphäre und den Protuberanzen entdeckten identisch sind.

Wellenlänge im Heliumspektrum	Intensität	Wellenlänge in der Chromosphäre[1] ROWLAND's Skala
7065.5	10	7065.5
6678.1	10	6678.3
5876.0	30	5876.0
5015.6	6	5015.9
4922.6	10	4922.3
4870.6	7	4870.4
4847.3	7	4848.7
4805.6	9	4805.25
4713.4	9	4713.3
4559.4	2	4558.9
4520 9	3	4522.9
4471.5	10	4471.8
4437.1	1	4437.2
4428.1	10	4426.6
4424.0	10	4425.6
4399.0	10	4398.9
4386.3	6	4385.4
4298.7	6	4298.5
4227.1	5	4226.89
4178.1	1	4179.5
3964.8	10	3964.0 H.[2]
3948.2	10	3945.2 H.
3913.2	4	3913.5 H.
3888.5	10	3888.73 H.
3819.4	10	3819.8 D.
3732.5	5	3733.3
3705.4	6	3705.9 D.

[1] *A Treatise on Astronomical Spectroscopy* by Dr. J. SCHREINER, translated by C. B. FROST. Boston 1894.

[2] Die Linien, deren Wellenlängen die Buchstaben D und H zugesetzt sind, sind durch Photographieen in dem Spektrum der Chromosphäre von DESLANDRES und HALE entdeckt. Ihre Photographieen gehen nicht über die Wellenlänge 3630 hinaus. Professor LOCKYER (*Roy. Soc. Proceed.* 58, 116) hat schon vierzehn Übereinstimmungen zwischen den Wellenlängen von Linien im terrestrischen Helium und solchen in der Chromosphäre, Eklipse oder in Sternspektren festgestellt.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. September 1895.

Experimentelle Untersuchung über das Atomgewichtsverhältnis zwischen Sauerstoff und Wasserstoff.

Von

JULIUS THOMSEN.

Mit 3 Figuren im Text.

Die quantitative Zusammensetzung des Wassers ist schon oft Gegenstand der Untersuchung gewesen, und zwar sind wesentlich zwei Wege zur Beantwortung dieser Frage verfolgt worden: einerseits die Reduktion von Kupferoxyd durch gasförmigen Wasserstoff, wodurch der Sauerstoffgehalt des Wassers bestimmt wird, — andererseits Bestimmung der spez. Gewichte der beiden Gase und das Volumenverhältnis, in welchen sie Wasser bilden. Der erste Weg, welcher schon von BERZELIUS benutzt wurde, ist später von DUMAS, ERDMANN und MARCHAND, sowie auch in der späteren Zeit von KEISER verfolgt worden, und die Resultate dieser Forscher geben das Verhältnis der Atomgewichte des Sauerstoffes und des Wasserstoffes etwa 15.96 : 1. Andere Untersuchungen nach derselben Methode von NOYES, DITTMAR und HENDERSON und LEDUC haben Resultate gegeben, die um 15.88 herumliegen; den niedrigsten Wert fanden DITTMAR und HENDERSON, nämlich 15.867. Nach der zweiten Methode sind Untersuchungen von COOKE und RICHARD, RAYLEIGH, SCOTT und MORLEY durchgeführt, die Resultate derselben liegen um 15.88 herum, schliefsen sich demnach sehr nahe den letztbesprochenen an. Die schwache Seite der ersten Methode ist bekanntlich einerseits, dafs nur der eine Bestandteil, und zwar der gröfsere, bestimmt wird, was auf das Verhältnis der beiden Bestandteile einen grofsen Einflufs ausüben kann, andererseits, dafs einer Occlusion von Gasen im Kupferoxyd kaum zu entgehen ist. Bei der zweiten Methode werden wohl beide Bestandteile gewogen, aber sowohl die Bestimmung der Dichte des Wasserstoffes als auch diejenige des Volumenverhältnisses, in welchem die beiden Gase sich verbinden, sind mit grofsen Schwierigkeiten verbunden.

Ich versuchte deshalb vor einigen Jahren die Frage auf indirektem Wege zu lösen, indem ich das Gewichtsverhältnis, in welchem Ammoniak und Chlorwasserstoff sich vereinigen, zu bestimmen versuchte. Die Untersuchung führte zu einem 16:1 sehr nahe liegenden Verhältnisse der Bestandteile des Wassers. Die Methode hat aber den Nachteil, teils, dafs die Berechnung auf den Atomgewichten des Chlors und des Stickstoffes fufst, teils, dafs es nicht möglich ist, die Absorption von atmosphärischer Luft in den Lösungen zu umgehen, und endlich, dafs sie eine völlige Trockenheit der Gase voraussetzt. Der Mangel an Übereinstimmung des Resultats mit den oben besprochenen Resultaten der neueren Untersuchungen veranlafste mich, die Lösung der Frage auf eine andere und direkte Weise zu versuchen.

Ich stellte mir die Aufgabe, beide Bestandteile des Wassers dem Gewichte nach zu bestimmen, und zwar in der Weise, dafs keine Messung oder Wägung der Bestandteile im gasförmigen Zustande erforderlich wurde. Zu diesem Zwecke wurde in einem dazu besonders konstruierten Apparate ein bekanntes Gewicht metallisches Aluminium in starker Kalilösung gelöst, wodurch sich Wasserstoff entwickelt. In der einen Reihe von Versuchen war der Apparat so gebildet, dafs der Wasserstoff getrocknet aus demselben austrat; der Gewichtsverlust des Apparats nach vollendeter Reaktion giebt dann das Gewicht des entbundenen Wasserstoffes. In der zweiten Reihe von Versuchen wurde der Entwickelungsapparat mit einem kleinen Verbrennungsraum verbunden, so dafs der Wasserstoff sofort durch eintretenden gasförmigen Sauerstoff verbrannt wurde; die Zunahme an Gewicht nach vollendeter Reaktion giebt dann das Gewicht Sauerstoff, welches dem entbundenen Wasserstoff entspricht. Das Verhältnis dieser beiden Gewichtsänderungen, auf eine Gewichtseinheit Aluminium reduziert, giebt das Verhältnis der beiden Bestandteile des Wassers.

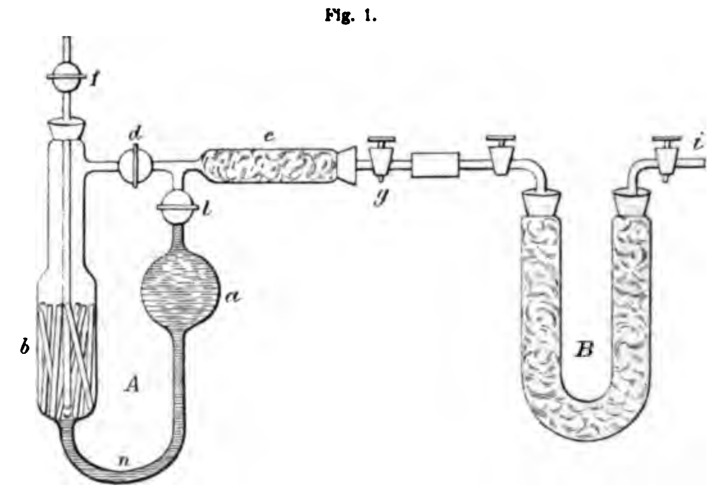
Für diesen Zweck ist es nicht notwendig, absolut reines Aluminium anzuwenden, wenn nur Metall derselben Reinheit für alle Versuche benutzt wird; denn das Gewicht des entwickelten Wasserstoffes wird dann dem Gewichte des gelösten Metalls proportional. Die Versuche wurden in grofser Anzahl durchgeführt, so dafs gegen 300 g Aluminium gelöst wurden. Ich gebe unten im Abschnitt A eine genaue Beschreibung der Methode und der Apparate, sowie die Hauptresultate der Versuche, und in dem Abschnitt B die speziellen experimentellen Daten und ihre Berechnung.

A. Beschreibung der experimentellen Methode mit Angabe des durch dieselbe gefundenen Resultats.

1. Bestimmung des Wasserstoffgewichtes, welches durch Lösung einer Gewichtseinheit Aluminium in wässeriger Kalilösung entbunden wird.

Der für diesen Teil der Untersuchung benutzte Apparat ist in Fig. 1 abgebildet. *A* ist der gläserne Entwickelungsapparat, in

Fig. 1.

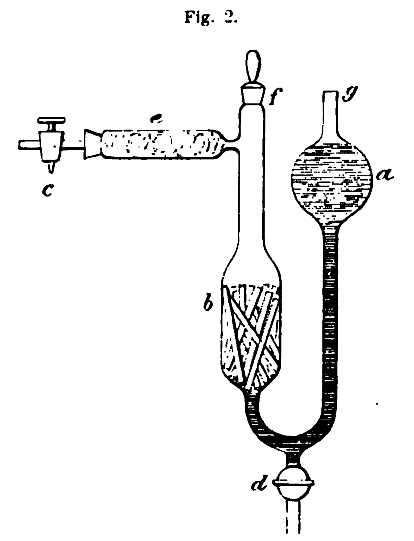


$^1/_5$ natürlicher Gröfse.

welchem die Reaktion von Aluminium auf Kalilauge stattfindet, *B* die Trockenröhre. *A* hat zwei Behälter; der kugelförmige (*a*) ist vor Beginn der Reaktion mit Kalihydratlösung gefüllt, in der Stärke von 2 Teilen Kalihydrat auf 3 Teile Wasser; in dem cylinderischen Behälter *b* ist dagegen das Aluminium enthalten; dasselbe ist plattenförmig in der Gröfse von ca. 1 cm Breite und 7 cm Länge. Vor Beginn des Versuches ist der Hahn *l* geschlossen, und die Kalilösung füllt den ganzen Behälter *a* aus, sowie auch die untere Röhre bis gegen 1 cm unterhalb des Behälters *b*. Wenn der Hahn *l* geöffnet wird, fliefst die Kalilösung von *a* in *b* hinein, und die Reaktion beginnt. Der sich entwickelnde Wasserstoff geht dann durch den Hahn *d* und die Röhre *e*, welche mit wasserfreiem, feingeschlagenem und gesiebtem Chlorcalcium gefüllt ist, zur Trockenröhre *B*, welche Phosphorsäureanhydrid auf Bimsteinkörner verteilt, enthält; thatsächlich hatte der Apparat zwei solcher Röhren, die zweite wesentlich nur als Kontrolle für die völlige Absorption des Wasserdampfes.

Vor Beginn der Reaktion, und ehe das Gewicht der beiden Apparate bestimmt wird, mufs der ganze Apparat mit reinem Wasserstoff gefüllt werden; dieses geschieht mittels eines Entwickelungsapparats von ähnlicher, aber einfacherer Konstruktion als *A*; derselbe ist in Fig. 2 abgebildet. Die Behälter a, *b* und *e* haben die-

Fig. 2.



$^1/_6$ natürlicher Gröfse.

selbe Bestimmung wie die entsprechenden in *A* (Fig. 1). Der Behälter *a* ist hier offen und wird mit Kalilauge durch die Öffnung *g* beschickt; der Inhalt desselben ist etwa 100 ccm. Der Behälter *b*, ebenfalls ca. 100 ccm, wird durch die mit eingeschliffenem Stöpsel verschliefsbare Öffnung *f* mit Aluminiumstreifen gefüllt; mit ca. 25 g Metall beschickt, kann der Apparat ca. 30 l Wasserstoff entwickeln, was für etwa 15 Versuche mit dem Apparate ausreicht. Wenn die atmosphärische Luft aus diesem Apparat verdrängt worden ist, wird der Hahn *c* geschlossen, die Kalilösung wird dann in den Behälter *a* aufsteigen, die Wasserstoffentwickelung hört auf, und der Apparat ist dann stets bereit für die beabsichtigte Anwendung; wenn die Kalilösung nach und nach gesättigt wird, kann man einen Teil derselben durch den Hahn *d* entleeren und dann durch *g* nachfüllen, ohne dafs atmosphärische Luft in den Apparat hineindringt. Bei der Benutzung des Apparats ist darauf zu achten, dafs die bei der Reaktion sich entwickelnde Wärmemenge sehr beträchtlich ist, und

dafs es demnach notwendig ist, den Apparat, wenn die Entwickelung die gewünschte Schnelligkeit erreicht hat, teilweise in einen Behälter mit Wasser von ca. 25—30° hineinzutauchen; alsdann geht die Entwickelung stundenweise mit sehr geregelter Geschwindigkeit.

Die Vorbereitungen für den Versuch beginnen mit Füllung des Behälters *a* (Fig. 1) mit Kalilauge. Zu diesem Zweck wird der Hahn *d* geschlossen, *l* und *g* geöffnet und der Hahn *f* entfernt; durch die Öffnung *f* wird alsdann die Kalilösung durch einen Trichter mit langem Rohr langsam hineingelassen, während gleichzeitig durch Aussaugen bei *g* eine Luftverdünnung in *a* hervorgebracht wird, so dafs die Flüssigkeit in den Behälter *a* hineintritt; man erreicht durch Regulierung mittels des Hahnes *l*, dafs die Flüssigkeit, je nach dem sie zufliefst, in den Behälter *a* hinaufsteigt, ohne die Wände des Behälters *b* zu benetzen. Sobald *a* ganz mit Lauge gefüllt worden ist, wird der Hahn *l* geschlossen und dann noch so viel Kalilauge hinzugelassen, bis diese im Rohre *n* etwa 1 cm unterhalb des Behälters *b* steht. Alsdann wird das vorher abgewogene Aluminium, 7—8 g, durch die Öffnung *f* hineingelassen; die Breite der Metallschnitte ist gröfser als die lichte Weite der Röhre *n* und sie stellen sich deshalb aufrecht im Behälter *b*. Nun wird die Öffnung *f* durch den eingeschliffenen Stöpsel verschlossen; in diesem ist der Hahn *f* angebracht und derselbe nach unten mit einem engen Rohr verlängert, welches, wie die Figur zeigt, bis zum unteren Ende des Behälters *b* hineinführt; Zweck desselben wird gleich erläutert werden.

Aus dem Apparat *A* soll nun die atmosphärische Luft verdrängt werden; die Röhre *B* ist schon mit Wasserstoff seit dem vorhergehenden Versuche gefüllt. Man verbindet deshalb den Wasserstoffentwickelungsapparat (Fig. 2) mit *A*, indem man den Hahn *c* des ersten mit dem Hahn *g* des letzteren verbindet. Man öffnet nun den Hahn *c* des Wasserstoffapparates und die Hähne *g*, *d* und *f* des Apparates *A*; der sich entwickelnde Wasserstoff folgt dann dem Weg durch *g*, *e* und *d* des Apparates *A*, tritt oben in den Behälter *b* hinein und entweicht, die atmosphärische Luft verdrängend, durch die im unteren Teile des Behälters *b* mündende Röhre des Hahnes *f*. Da das Luftvolum des gefüllten Apparates nur ca. 90 ccm beträgt, ist die Verdrängung der atmosphärischen Luft schon so vollständig, wenn 1 l Wasserstoff den Apparat durchdrungen hat, dafs keine fernere Änderung des Gewichtes desselben beobachtet wird (selbstverständlich mit Rücksichtnahme auf die ge-

ringe Menge stets fortgehender Wasserdämpfe). Thatsächlich wurde stets ca. 1.5 l Wasserstoff benutzt; die Geschwindigkeit der Luftbewegung, sowie das durchgeströmte Volumen Wasserstoff wird beobachtet, indem ein am Hahne *f* angebrachtes Kautschukrohr die Luft zum Mefsapparat führt. Nachdem der Apparat mit Wasserstoff gefüllt worden ist, werden die Hähne *f* und *g* geschlossen und die Apparate *A* und *B* einzeln oder gemeinschaftlich gewogen; die Waage befindet sich im Arbeitsraume, dessen Temperatur konstant gehalten wird; Temperatur und Luftdruck werden notiert.

Wenn alsdann die beiden Apparate *A* und *B* miteinander verbunden sind, wird der Hahn *l* (Fig. 1) geöffnet, und die Kalilösung geht dann aus dem Behälter *a* in *b* über, wo die Reaktion stattfindet und das Aluminium sich unter Wasserstoffentwickelung löst. Der Apparat *A* wird nun in ein Gefäfs mit destilliertem Wasser von 25—30° bis 1—2 cm unterhalb der reagierenden Flüssigkeit eingetaucht; dadurch wird die sich entwickelnde Wärme abgeleitet, und der Prozefs verläuft völlig regelmäfsig. Mittels einer an dem Trockenapparate befestigten Kautschukröhre wird der sich entwickelnde Wasserstoff über Wasser aufgefangen, um die Geschwindigkeit der Reaktion kontrollieren und regulieren zu können. Ich habe mit einer Geschwindigkeit von etwa 2 l Wasserstoff pro Stunde gearbeitet, so dafs die Reaktion nach etwa 4 Stunden beendet ist. Wenn fast alles Metall gelöst ist, entfernt man den Wasserbehälter; die Temperatur steigt in *b* und der letzte Rest des Metalls löst sich schnell. Vor dem Ende der vollen Lösung schliefst man den Hahn *i* des Trockenapparates, so dafs ein Überdruck im Apparat entsteht; wenn dann die Lösung beendet ist, und der Apparat *A* durch destilliertes Wasser auf die gewünschte Temperatur abgekühlt worden ist, wird der Hahn wieder geöffnet und dadurch der nach der Abkühlung sich noch vorfindende Überschufs von Wasserstoff entfernt. Sämtliche Hähne werden alsdann geschlossen, die beiden Apparate von einander getrennt und später gewogen; sie sind jetzt in demselben Zustand wie vor dem Versuche, d. h. mit Wasserstoff unter dem atmosphärischen Luftdruck und der Zimmertemperatur gefüllt. Da der ganze Inhalt der Apparate an Wasserstoff nur etwa 0.016 g beträgt, übt ein geringer Unterschied im Luftdruck und in der Temperatur beim Beginn und Schlufs des Versuches einen fast verschwindenden Einflufs auf das Gewicht des Inhalts derselben. Der Apparat *A* hat selbstverständlich an Gewicht verloren, während dasjenige des Trocknenapparates *B* um einige Milligramm gestiegen ist;

der Unterschied der beiden Gewichtsänderungen giebt das Gewicht des entbundenen Wasserstoffes. Bezüglich der genauen Bestimmung des Gewichtes und dessen Reduktion auf den luftleeren Raum vergleiche die experimentellen Beilagen am Schlufs dieser Abhandlung.

Da die Gewichtsänderung durch die Entwickelung des Wasserstoffes nur ganz gering ist — sie liegt in der Mehrzahl der durchgeführten Versuche zwischen 0.75 und 0.88 g für jeden Versuch —, und da deshalb die Genauigkeit der einzelnen Versuche nicht gröfser als ein pro mille geschätzt werden kann, war es notwendig, eine grofse Anzahl von Versuchen durchzuführen. Im ganzen wurden deshalb in 21 Versuchen das Gewichtsverhältnis zwischen dem des benutzten Aluminiums und des entbundenen Wasserstoffes bestimmt. Das Gewicht des Aluminiums war in den 21 Versuchen zusammen 162.3705 g und dasjenige des entwickelten Wasserstoffes 18.1778 g, beide Gewichte für Wägung im luftleeren Raum berechnet. Das Volumen des Wasserstoffes war demnach etwa 200 l. Auf dem Gewichte des Aluminiums und des Wasserstoffes folgt das einer Gewichtseinheit Aluminium entsprechende Gewicht Wasserstoff, nämlich

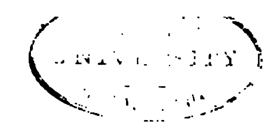
$$\frac{\text{Wasserstoff}}{\text{Aluminium}} = \frac{18.1778}{162.3705} = 0.11190_2 \pm 0.000015.$$

Dieser Wert bezieht sich selbstverständlich auf das für sämtliche Versuche benutzte Aluminium und kann nicht unmittelbar zu einer Berechnung des Atomgewichtes des Aluminiums benutzt werden; denn erstens ändert sich das Volumen der Kalilösung um ein geringes durch die Lösung von Aluminium in derselben und zweitens war das benutzte Metall nicht chemisch rein, was wohl für eine Berechnung des Atomgewichtes desselben zu beachten ist, aber für den vorliegenden Zweck völlig einflufslos ist.

Der erste Fundamentalwert der vorliegenden Untersuchung ist nun, dafs für jedes Gramm des benutzten Aluminiums, welches in der besprochenen Art gelöst wird, sich 0.11190 g Wasserstoff entbinden. Die folgenden Teile der Untersuchung haben nun den Zweck, das Gewicht des Sauerstoffes zu bestimmen, welches sich mit diesem Gewichte Wasserstoff verbindet.

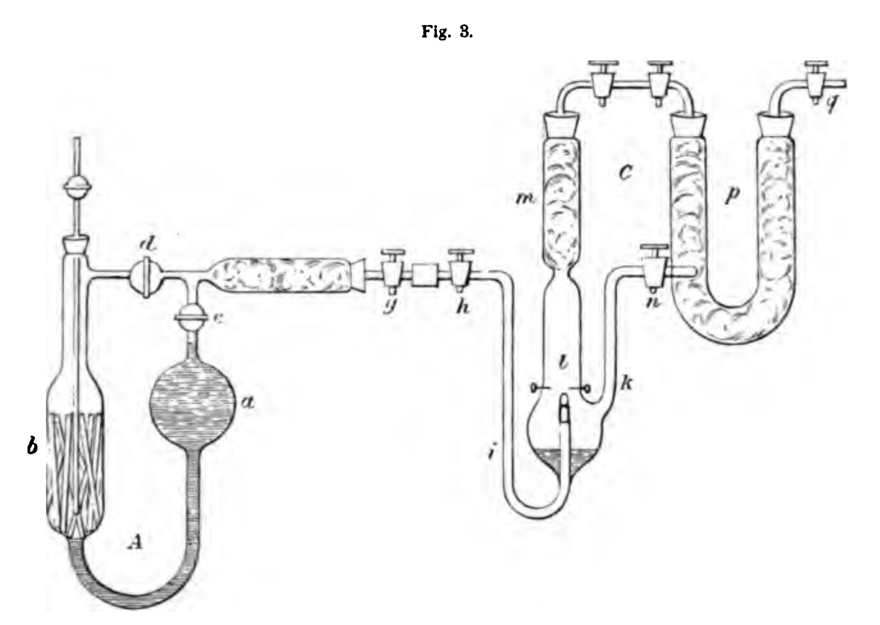
2. Bestimmung des Sauerstoffgewichtes, welches zur Verbrennung des durch Auflösen einer Gewichtseinheit Aluminium in Kalilösung sich entwickelnden Wasserstoffes erforderlich ist.

Zur Bestimmung des Gewichtsverhältnisses zwischen Aluminium und Sauerstoff dient ebenfalls der schon beschriebene Apparat *A* (Fig. 1), nur wird derselbe nicht mit der Trocknenröhre *B* verbun-



den, sondern direkt mit einem kleinen Glasgefäſs, in welchem der sich entwickelnde Wasserstoff durch hinzugeführten Sauerstoff zu Wasser verbrannt wird. Derselbe ist in Fig. 3 abgebildet. In den

Fig. 3.



$^1/_5$ natürlicher Gröſse.

unteren Teil desselben münden zwei kapillare Glasröhren, *i* und *k*, jede mit Hähnen verschlieſsbar; durch die Röhre *i* tritt der Wasserstoff direkt aus dem Entwickelungsapparate *A* hinein, durch *k* aber der Sauerstoff, welcher vorher durch Röhren mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet worden ist. Die Verbrennung des Wasserstoffes geschieht dann in *l*; die Röhre *i* endet hier als eine enge, dünnwandige eingeschmolzene Platinröhre, die als Brennöffnung dient; das Anzünden geschieht durch Induktionsfunken, deren Strom seitwärts durchgeführt wird. Die Röhre *l m* ist in der Mitte verengt, die Öffnung mit Glaswolle ausgefüllt und oberhalb derselben im Teile *m* befindet sich feingekörntes und gesiebtes wasserfreies Chlorcalcium. An *m* schlieſst sich endlich eine U-förmige Röhre *p* mit Phosphorsäureanhydrid. Während der Verbrennung ist der Verbrennungsapparat bis zur verengten Stelle in destilliertes Wasser eingetaucht, dessen Temperatur durch reines Eis auf gegen Null Grad abgekühlt wird. Das sich bildende Wasser verdichtet sich fast vollständig in *l* und sammelt sich in der unteren kugelförmigen Er-

weiterung, welche etwa 30 g Wasser fassen kann und für drei auf einander folgende Versuche hinreicht. Durch den kleinen Überschufs von nicht verbranntem Sauerstoff wird eine geringe Menge Wasserdampf der Röhre *m* zugeführt, wo die Absorption so vollständig ist, dafs die Röhre *p* in jedem Versuche, in welchem 7 bis 8 g Wasser gebildet werden, nur 0.002—0.003 g an Gewicht zunimmt.

Von der Röhre *q* führt eine Leitung zu einem Mariotte'schen Gefäfse, welches den nicht verbrauchten Sauerstoff aufnimmt, und in welchem die Hinlänglichkeit des Sauerstoffstromes beobachtet wird. Die Geschwindigkeit des zum Verbrennungsraume gehenden Sauerstoffstromes kann in einem den Trocknenröhren des Sauerstoffes vorangehenden Gefäfse mit konz. Schwefelsäure kontrolliert und durch ein Schraubenventil reguliert werden.

Die Vorbereitung zum Versuche geschieht nun folgendermafsen: Der Apparat *A* wird ganz, wie vorher beschrieben, mit Kalilauge und einer gewogenen Menge Aluminium beschickt und alsdann die Luft desselben, ebenso wie oben, durch Wasserstoff verdrängt. Wenn der Verbrennungsapparat *C* (Fig. 3) nicht schon durch vorhergehende Benutzung mit Sauerstoff gefüllt ist, wird die Luft desselben durch Sauerstoff verdrängt. Alsdann werden die beiden Apparate *A* und *C* gemeinschaftlich gewogen, und nachdem das Gewicht durch wiederholte Wägungen festgestellt ist, werden die Apparate mit einander verbunden, d. h. *g* mit *h*; ferner wird die Mündung *n* mit dem Trocknenapparat des Sauerstoffes und *q* mit dem Mariotte'schen Gefäfs verbunden.

Der Versuch wird folgendermafsen durchgeführt: Nachdem alle Teile des Apparates verbunden sind, öffnet man für den Sauerstoffstrom und dann sämtliche Hähne des Apparates *C* und den Hahn *d* des Apparates *A*; wenn der Sauerstoffstrom reguliert worden ist, läfst man den Induktionsfunken spielen. Alsdann öffnet man den Hahn *c*; die Kalilauge fliefst zum Aluminium über und die Reaktion beginnt. Schliefslich wird der Hahn *g* geöffnet; der sich entwickelnde Wasserstoff geht dann zum Verbrennungsraum und wird vom Induktionsfunken angezündet. Der Induktionsfunken wird dann unterbrochen, der Verbrennungsapparat bis zur Höhe der verengten Stelle der Röhre *lm* in Eiswasser und ebenfalls der Apparat *A* in destilliertes, auf 30° erwärmtes Wasser eingetaucht. Nach einigen Minuten hat die Entwickelung des Wasserstoffes die zweckmäfsige Stärke erreicht; man reguliert nun den Sauerstoffstrom so, dafs nur ein geringer Überschufs desselben sich in dem Mariotte'schen Ge-

fäfse kundgiebt. Einmal reguliert, hält sich die Entwickelung fast konstant im Laufe der etwa 3 Stunden, in welchen sie fortdauert; selbstverständlich mufs das Eis des Eiswassers nach und nach erneuert werden.

Gegen Ende des Versuches vermindert sich die Geschwindigkeit der Wasserstoffentwickelung; man entfernt dann den den Apparat *A* umgebenen Wasserbehälter, wodurch die Temperatur der Flüssigkeit des Behälters *b* sich erhöht und die Entwickelung beschleunigt wird. Wenn die Entwickelung fast beendet ist, was sich durch die in die dünnwandige Platinaröhre sich zurückziehende Flamme kund giebt, wird der Hahn *h* geschlossen und dadurch die Verbrennung beendet. Nun wird der Apparat *A* abgekühlt, und der sich ferner entwickelnde Wasserstoff gasförmig gesammelt. Zu diesem Zwecke wird eine Glasröhre an dem Dreiweghahn *g* angebracht und das sich entwickelnde Gas über Wasser aufgefangen; das Volumen desselben wird durch das Gewicht des verdrängten Wassers gemessen; das reduzierte Volumen betrug in den verschiedenen Versuchen von 12—60 ccm, folglich nur einen geringen Anteil der ganzen Wasserstoffmenge, welche etwa 10 l in jedem Versuche war. Nach beendetem Versuche wird der Verbrennungsapparat durch destilliertes Wasser von angemessener Temperatur unter fortwährendem schwachen Sauerstoffstrome auf die Temperatur der Luft gebracht, und alsdann die Hähne desselben verschlossen. Der Apparat *C* ist nun in demselben Zustande als vor dem Versuche, d. h. mit Sauerstoff gefüllt. Man läfst ferner den Entwickelungsapparat mit geschlossenen Hähnen die Nacht über stehen, entfernt dann den sich zeigenden Überdruck des Wasserstoffes durch den Hahn *g* und notiert das dadurch entweichende Volumen Wasserstoff. Der Entwickelungsapparat *A* ist nun ebenfalls in demselben Zustande wie beim Anfange des Versuches, d. h. mit Wasserstoff gefüllt, bei der Temperatur und des Druckes der Luft. Unter Beobachtung der Temperatur und dem Luftdrucke werden nun die beiden Teile des ganzen Apparates gemeinschaftlich und wiederholt gewogen; die Gewichtsänderung giebt das dem benutzten Gewichte Aluminium entsprechende Gewicht Sauerstoff, selbstverständlich nach Durchführung der nötigen Korrekturen, worüber im nächsten Abschnitte berichtet wird.

In elf solchen Versuchen wurden zusammen 86.9358 g Aluminium in Kalilauge gelöst; das Gewicht des aufgenommenen Sauerstoffes betrug 76.7786 g, das Volumen des gasförmig gemessenen Wasserstoffes war 0.4096 l, und das Resultat auf den luftleeren Raum

reduziert (siehe unten) wird dann $\frac{\text{Sauerstoff}}{\text{Aluminium}} = 0.88787 \pm 0.000018$.

Dieses ist demnach der zweite Hauptwert der experimentellen Untersuchung zur Feststellung der Zusammensetzung des Wassers.

3. Das Resultat der Untersuchung.

Die experimentelle Untersuchung hat demnach folgende Resultate gegeben, bezüglich deren Berechnung aus den experimentellen Daten ich auf den nächsten Abschnitt verweise, nämlich:

$$\frac{\text{Wasserstoff}}{\text{Aluminium}} = 0.11190 \pm 0.000015.$$

$$\frac{\text{Sauerstoff}}{\text{Aluminium}} = 0.88787 \pm 0.000018,$$

d. h. wenn in dem beschriebenen Apparate 1 g des benutzten Aluminiums in konz. Kalilauge gelöst wird, werden 0.11190 g Wasserstoff gasförmig entwickelt. Ferner, wenn der sich in dieser Weise entwickelnde Wasserstoff durch Sauerstoff zu Wasser verbindet, werden 0.88787 g Sauerstoff gebunden. Das Verhältnis dieser beiden Werte giebt alsdann die quantitative Zusammensetzung des Wassers, auf den luftleeren Raum berechnet, gleich

$$\frac{O}{H_2} = \frac{0.88787}{0.11190} = 7.9345 \pm 0.0011,$$

folglich das Atomgewicht des Sauerstoffes auf dasjenige des Wasserstoffes als Einheit bezogen:

$$H : O = 1 : 15.8690 \pm 0.0022.$$

Dieses Resultat stimmt gut mit den neueren Untersuchungen überein, in welchen das gesuchte Gewichtsverhältnis aus der Dichte der gasförmigen Bestandteile und dem Volumenverhältnisse der sich verbindenden Gase abgeleitet wurde; so fand

Cooke und Richard	1 : 15.869	
Rayleigh und Scott	1 : 15.862	15.870.
Morley	1 : 15.879	

Auch die Untersuchungen über die Gewichtsverhältnisse bei der Oxydation des Wasserstoffes durch Kupferoxyd nähern sich dem gefundenen Werte, so fanden

Noyes	1 : 15.886	
Dittmar und Henderson	1 : 15.867	15.878.
Leduc	1 : 15.881	

Der Unterschied zwischen diesen Zahlen ist nur gering. Wahrscheinlich ist der letzte Mittelwert 15.878 noch etwas zu hoch; denn die nach derselben Methode durchgeführten älteren Unter-

suchungen von DUMAS, ERDMANN und MARCHAND sowie auch KEISER (1888) geben einen noch höheren Mittelwert: 15.964.

Die Übereinstimmung des von mir gefundenen Verhältnisses 15.869 mit dem Mittelwert der nach der ersten Methode gewonnenen Resultate ist beachtenswert, da die Untersuchungen nach ganz verschiedenen Methoden durchgeführt sind. Bei meiner Methode wird Wägung und Messung grofser Luftvolumina ganz umgangen, und es ist deshalb wohl wahrscheinlich, dafs das von mir bestimmte Verhalten

$$H:O = 1:15.8690 \pm 0.0022$$

der Wahrheit am nächsten liegt, und dafs die Unsicherheit sich nicht über die 4. Decimale hinaus erstreckt.

B. Experimentelle Daten.

1. Zur Bestimmung des Gewichtes des durch Lösung einer Gewichtseinheit Aluminium in Kalilauge sich entwickelnden Wasserstoffes.

Das Gewicht der benutzten Kalilauge war für jeden Versuch etwa 60 g; die Konzentration derselben 2 Teile Kalihydrat auf 3 Teile Wasser. Das Gewicht des für jeden Versuch benutzten Aluminiums war 7—10 g. Da das Gewicht des sich entwickelnden Wasserstoffes in jedem Versuche nur etwa 0.85 g betrug, wurden im ganzen 21 solcher Versuche durchgeführt, um die unvermeidlichen Unterschiede möglichst auszugleichen. In der unten folgenden Tabelle sind die Gewichte von Aluminium und Wasserstoff in jedem Versuche gegeben; das Gewicht des letzteren folgt, wie schon besprochen, aus dem Gewichte des Entwickelungsapparates vor und nach der Reaktion, selbstverständlich nachdem dieselben auf gleiche Temperatur und gleichen Druck reduziert waren.

Die Berechnung der Gewichte für Wägung in der Luftleere wurden in bekannter Art durchgeführt. Wenn a das Gewicht des mit Messinggewichten gewogenen Aluminiums bezeichnet, s und s_1 das spez. Gewicht von Aluminium und Messing (bezugsweise 2.67 und 8.5), und ferner l das Gewicht eines Kubikcentimeters Luft bei der Temperatur und dem Drucke der Wägung (ca. 0.00120 g), so wird das Gewicht für Wägung in der Luftleere

$$a_0 = a\left(1 + \frac{l}{s} - \frac{l}{s_1}\right),$$

und mit Benutzung der angegebenen Konstanten folgt dann

$$a_0 = 1.00031 . a.$$

Um das Gewicht des Wasserstoffes auf Wägung in der Luftleere zu reduzieren, ist zu beachten, dafs dasselbe als Unterschied zwischen dem Gewichte desselben geschlossenen Apparates vor und nach der Reaktion hervortritt, wodurch der Einflufs der Luft auf den Gewichtsunterschied verschwindet; die Reduktionsformel wird deshalb

$$b_0 = b\left(1 - \frac{l}{s_1}\right)$$

oder mit Benutzung der obigen Konstanten

$$b_0 = (1 - 0.00014)\,b.$$

Das wahre Verhältnis zwischen den Gewichten des Wasserstoffes und des Aluminiums wird dann

$$\frac{b_0}{a_0} = \frac{b}{a}\,\frac{(1 - 0.00014)}{1.00031} = 0.99955\,\frac{b}{a}.$$

In der folgenden Tabelle enthält nun die erste Spalte das Gewicht des Aluminiums, die zweite dasjenige des Wasserstoffes und die dritte das Verhältnis dieser beiden Werte auf den luftleeren Raum reduziert.

a Aluminium g	b Wasserstoff g	$0.99955\frac{b}{a}$
5.8632	0.6558	0.11180
7.4249	0.8302	0.11175
7.0203	0.7862	0.11194
7.1692	0.8037	0.11205
7.1217	0.7972	0.11189
7.1485	0.8010	0.11200
7.9498	0.8903	0.11194
7.4275	0.8305	0.11175
7.4140	0.8300	0.11190
7.5256	0.8419	0.11182
7.6134	0.8534	0.11204
7 6649	0.8590	0.11202
7.8186	0.8764	0.11204
7.6088	0.8510	0.11179
7.6434	0.8548	0.11178
7.4645	0.8365	0.11202
7.8692	0.8808	0.11188
7.8946	0.8835	0.11186
7.8190	0.8749	0.11185
10.5024	1.1759	0.11190
10.4070	1.1648	0.11187
162.3705	18.1778	0.11190_2

In diesen 21 Versuchen sind demnach 162.3705 g Aluminium in Kalilösung gelöst worden und dadurch 18.1778 g oder etwa 200 l Wasserstoff entwickelt. Der mittlere Wert des Verhältnisses wird

$$0.99955 \frac{18.1778}{162.3705} = 0.11190_2;$$

die gröfste Abweichung von diesem Wert ist ± 0.00015; aber bei der grofsen Anzahl von Versuchen wird der wahrscheinliche Fehler des Mittelwertes nur gering, nämlich

$$\pm 0.67 \sqrt{\frac{\Sigma . e^2}{20.21}} = \pm 0.000015,$$

und so wird dann das Resultat dieses Teiles der Untersuchung:

$$\frac{\text{Wasserstoff}}{\text{Aluminium}} = 0.11190_2 \pm 0.000015.$$

2. Zur Bestimmung des zur Verbrennung des durch Lösung einer Gewichtseinheit Aluminium in Kalilauge sich entwickelnden Wasserstoffes erforderlichen Gewichtes Sauerstoff.

Wie schon oben mitgeteilt, wurde der Versuch in der Weise durchgeführt, dafs der Entwickelungsapparat mit dem Verbrennungsapparat verbunden wird, so dafs der sich entwickelnde Wasserstoff sofort verbrannt wird. Beide Apparate werden gleichzeitig gewogen; die nach Beendigung des Versuches beobachtete Gewichtszunahme der beiden Apparate giebt das Gewicht des zur Verbrennung des entwickelten Wasserstoffes erforderlichen Sauerstoffes; jedoch sind mehrere Korrektionen nötig.

Wenn c und d das Gewicht des ganzen Apparates vor und nach dem Versuche bezeichnet (selbstverständlich auf gleiche Temperatur und gleichen Druck reduziert), dann ist das scheinbare Gewicht des verbrauchten Sauerstoffes $d-c$. Da nun das Volum des Apparates unverändert bleibt, und da die Wägung mit Messinggewichten durchgeführt ist, wird die Gewichtsänderung, auf den luftleeren Raum berechnet (ebenso wie vorher beim Wasserstoff), $0.99986\ (d-c)$. Wie der Entwickelungsapparat vor und nach dem Versuche mit Wasserstoff gefüllt ist, so ist der Verbrennungsapparat vor und nach dem Versuche mit Sauerstoff gefüllt. Das sich bildende Wasser verdrängt, aber ein seinem Volumen entsprechendes Volumen mit Wasserdampf gesättigten Sauerstoff aus dem Verbrennungsraum; bezeichnet nun e das absolute Gewicht des verbrannten Sauerstoffes, dann ist das Gewicht des gebildeten Wassers appr. $1.126 \cdot e$. Ferner sei f das Volum von einem Gramm Wasser bei der

Versuchstemperatur und g das Gewicht eines Cubikcentimeters mit Wasserdampf gesättigten Sauerstoff bei derselben Temperatur, dann wird das Gewicht des durch das gebildete Wasser verdrängten Sauerstoffes $1.126 \cdot e \cdot f \cdot g$, und dieses ist ein Gewichtsverlust für den ganzen Apparat.

Wie schon oben besprochen, wird der letzte kleine Anteil des sich nur langsam entwickelnden Wasserstoffes nicht verbrannt, sondern gasförmig aufgefangen und gemessen; sein reduziertes Volum, in Litern ausgedrückt, sei h, dann ist das Gewicht desselben $0.0900 \cdot h$, welches ebenfalls einen Gewichtsverlust des Apparates bezeichnet.

Die beobachtete Gewichtsverminderung des ganzen Apparates ist folglich der Unterschied zwischen dem Gewicht des verbrannten Sauerstoffes und den besprochenen Gewichten des verdrängten Sauerstoffes und des gasförmig gemessenen Wasserstoffes, oder

$$0.99986\,(d-c) = e(1 - 1.126 \cdot f \cdot g) - 0.0900 \cdot h.$$

Das absolute Gewicht des zur Verbrennung benutzten Sauerstoffes wird dann

$$e = \frac{0.99986\,(d-c) + 0.0900 \cdot h}{1 - 1.126 \cdot f \cdot g}.$$

Der gasförmig ausgetretene Wasserstoff würde bei seiner Verbrennung sein 7.935faches Gewicht an Sauerstoff aufgenommen haben, und folglich würde das totale Gewicht des Sauerstoffes, d. h. bei der vollständigen Verbrennung des durch die Lösung des Aluminiums entwickelten Sauerstoffes, gleich

$$E = e + 7.935 \cdot 0.0900 \cdot h = e + 0.7141\,h$$

sein. Demnach wird das dem benutzten Gewichte Aluminium entsprechende Sauerstoffgewicht

$$E = \frac{0.99986\,(d-c) + 0.0900 \cdot h}{1 - 1.126 \cdot f \cdot g} + 0.7141\,h.$$

Das scheinbare Gewicht des Aluminiums sei a; alsdann wird das absolute Gewicht in der Luftleere, wie schon entwickelt,

$$A = a \cdot 1.00031.$$

Das Verhältnis dieser beiden Grössen, $E:A$, giebt dann das der Gewichtseinheit Aluminium entsprechende Gewicht Sauerstoff; d. h. dasjenige Gewicht Sauerstoff, welches zur vollständigen Verbrennung des durch die Reaktion von Aluminium und Kalilauge sich entwickelnden Wasserstoffes erforderlich ist. Man hat demnach

$$\frac{\text{Sauerstoff}}{\text{Aluminium}} = \frac{E}{A} = \frac{0.99986\,(d-c) + 0.0900 \cdot h}{1.00031 \cdot a(1 - 1.126 \cdot f \cdot g)} + \frac{0.7141 \cdot h}{1.00031 \cdot a}.$$

Der Ausdruck ist unbequem für die Berechnung der Versuche, er läfst sich aber in die bequeme Form

$$\frac{\text{Sauerstoff}}{\text{Aluminium}} = \frac{(1+n)(d-c)+0.8038 \cdot h}{a}$$

umändern. Da das Produkt $f \cdot g$ nicht konstant ist (denn es ändert sich etwas mit der Temperatur und dem Luftdruck), wird auch n nicht konstant; dasselbe hat zwischen 750 und 770 mm Luftdruck und 18—22° C., welches den Versuchsdaten entspricht, folgende Werte:

mm	18°	20°	22°
750	0.00102	0.00103	0.00101
760	0.00105	0.00104	0.00103
770	0.00107	0.00106	0.00105

Und diese Werte sind demnach anstatt n bei der Berechnung zu benutzen; folglich hat $1+n$ für 760 mm und 20° den Wert 1.00104.

a g Aluminium	$d-c$ g Sauerstoff	h Liter Wasserstoff	$1+n$	$(1+n)(d-c)$ $+0.8038 \cdot h$	$\frac{E}{A}$
8.1140	7.1704	0.0330	1.00105	7.2043	0.88788
7.9805	6.8996	0.0123	1.00104	7.0067	0.88799
7.9792	7.0307	0.0562	1.00107	7.0834	0.88774
8.0938	7.1328	0.0563	1.00107	7.1856	0.88779
7.7530	6.8287	0.0594	1.00104	6.8835	0.88785
7.7631	6.8639	0.0271	1.00104	6.8928	0.88789
8.2226	7.2737	0.0253	1.00104	7.3015	0.88798
7.9042	6.9982	0.0155	1.00104	7.0179	0.88787
7.6514	6.7470	0.0476	1.00106	6.7924	0.88773
7.7185	6.8138	0.0414	1.00102	6.8539	0.88798
7.8455	6.9298	0.0355	1.00106	6.9656	0.88785
86.9358	76.7786	0.4096	1.00104_8	77.1876	0.88787

Die vorstehende Tabelle enthält nun die Daten solcher 11 Versuche, in welchen im ganzen 86.9358 g Aluminium gelöst wurden. Die 1. Spalte enthält das beobachtete Gewicht Aluminium in Grammen; die 2. Spalte die Gewichtsänderung des ganzen Apparates, d. h. das scheinbare Gewicht des aufgenommenen Sauerstoffes;

die 3. Spalte enthält das Volum des gasförmig entwickelten Wasserstoffes auf 760 mm und 0^0 reduziert; die 4. Spalte giebt den für die Temperatur und den Druck während des Versuches entsprechenden Wert für $1 = n$; die 5. Spalte enthält den Wert $(1+n)(d-c) + 0.8038\,h$ und die 6. Spalte schliefslich das der Gewichtseinheit Aluminium entsprechende Gewicht Sauerstoff, berechnet auf den luftleeren Raum nach der obigen Formel.

Der mittlere Wert ist demnach 0.88787; die mittlere Abweichung der einzelnen Versuche ist 0.00007; der wahrscheinliche Fehler des obigen Mittelwertes, nach der üblichen Formel berechnet, wird ± 0.000018. Das Resultat des zweiten Teiles der Untersuchung ist demnach

$$\frac{\text{Sauerstoff}}{\text{Aluminium}} = 0.88787 \pm 0.000018.$$

Wenn dieser Wert mit dem oben gefundenen

$$\frac{\text{Wasserstoff}}{\text{Aluminium}} = 0.11190 \pm 0.000015$$

dividiert wird, so folgt

$$O : H_2 = 7.9345 \pm 0.0011,$$

folglich

$$O : H = 15.8690 \pm 0.0022.$$

Auf ein Atomgewicht 16, für Sauerstoff bezogen, wird das Atomgewicht des Wasserstoffes 1.008255, und das Molekulargewicht des Wassers 18.0165.

Eine vergleichende Zusammenstellung dieses Resultates mit den vorher bekannten habe ich schon in dem vorhergehenden Abschnitte gegeben.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, September 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. September 1895.

Über das Nitroprussidnatrium.

Von

K. A. Hofmann.

(Mitteilung aus dem chem. Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.)

Zweite Abhandlung.

Ich habe kürzlich[1] mitgeteilt, dafs sich das Nitroprussidnatrium in wässeriger Lösung durch Ammoniak oder Mono- und Diäthylamin leicht überführen läfst in eine Verbindung von der Formel $FeCy_5NH_2Na_3 + 6H_2O$. Die Bildung dieses von mir Amidoprussidnatrium genannten Körpers wurde als ein Reduktionsprozefs bezeichnet aus Gründen, die am genannten Ort näher entwickelt sind.

Es lag daher nahe, die Wirkung spez. Reduktionsmittel auf das Nitroprussidnatrium zu studieren.

Wie schon Weith[2] angiebt, ist das Nitroprussidnatrium gegen saure Reduktionsmittel, wie Zinn und Zink und Salzsäure unempfindlich. Nicht glücklicher war ich, als ich die genannten Reagentien in alkalischer Lösung einwirken liefs.

Dagegen erhielt ich mit Natriumsulfit in alkalischer Lösung ein wohlcharakterisiertes Produkt.

Es ist schon lange bekannt,[3] dafs eine verdünnte Lösung von Zinksulfat und Nitroprussidnatrium auf Zusatz von schwefligsaurem Alkali rotgefärbt wird. Die Reaktion wird durch Zusatz von Ferrocyankalium verschärft und dient speziell zur Unterscheidung der schwefligen von der unterschwefligen Säure.

Die Darstellung des im folgenden von mir beschriebenen Derivates gelingt nur unter Einhaltung zweier Hauptbedingungen, nämlich eines bestimmten Überschusses an freiem Alkali und sorgfältiger Vermeidung einer stärkeren Erwärmung.

50 g einer käuflichen Bisulfitlösung von 40 % werden mit Natronlauge neutralisiert und dann noch 20 ccm einer ca. 10 %igen Natronlösung zugegeben. Die durch Zugabe von 20 g Nitroprussid-

---

[1] *Diese Zeitschr.* **10**, 262 ff.

[2] *Lieb. Ann.* **147**, 328.

[3] Classen, *Qual. Analyse* **1889**, 117.

natrium intensiv gelbrot gefärbte Lösung stellt man in einem Vakuumexsiccator über Schwefelsäure. Alsbald scheiden sich grofse farblose Krystalle von Glaubersalz ab. Daneben beginnt eine Krystallisation zentrisch gruppierter helbgelber Nadeln. Da diese meist am Rande auftritt, während die Glaubersalzkrystalle die Mitte der Krystallisationsschale einnehmen, so gelingt eine mechanische Trennung. Um aber ein analysenreines Material zu erhalten, läfst man die Ausscheidung soweit vor sich gehen, dafs auch zwischen den Glaubersalzkrystallen die charakteristischen dünnen hellgelben Fasern auftreten. Dann saugt man ab und läfst die Lösung abermals eindunsten, bis fast alles zu radialfaserigen Krystallaggregaten erstarrt ist. Diese trennt man durch Aufstreichen auf porösen Thon von der Mutterlauge und krystallisiert zwei- bis dreimal in der angegebenen Weise um. Die Lösung soll nicht über 30° erwärmt werden, da sonst unter Abscheidung von Eisenoxyd Ferrocyannatrium entsteht.

Die reine Substanz krystallisiert in langen, dünnen, schwach gelb gefärbten flachen Nadeln, vermutlich des monosymmetrischen Systems. Die Auslöschungsschiefe beträgt 17—18°. Zumeist treten die Nadeln zu wawellitartigen Aggregaten zusammen.

Beim Erhitzen mit Natronlauge giebt die Substanz kein Ammoniak aus.

Mit verdünnter Salzsäure färbt sich die gelbe Lösung bald gelbgrün. Beim Erwärmen entweicht dann schweflige Säure.

Mit Ferrosulfat bläulichweifser, mit Ferrichlorid dunkelblauer Niederschlag.

Beim Kochen mit Hydroxylamin und Natronlauge färbt sich die Lösung prachtvoll rot.

Die Analyse der auf porösem Thon getrockneten Substanz ergab für $FeCy_5Na_5SO_3.9H_2O$:

	Berechnet:	Gefunden:
Fe	10.3 %	10.2 10.4 %
N	12.8 %	13.0 12.9 12.5 %
Na	21.1 %	21.2 %
S	5.9 %	6.2 6.1 %
C	11.0 %	10.6 %
H_2O	29.8 %	29.0 29.6 %
H	3.3 %	3.6 %

Die Eisen- und Natriumbestimmung geschah durch Abrauchen mit Schwefelsäure und Fällen des Ferrisalzes mit Ammoniak.

Zur Stickstoffbestimmung, wie auch zur Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung wurde die Substanz im Schiffchen mit Bleichromat gemischt verbrannt. Zur Oxydation des Schwefels wurde mit überschüssigem Bromwasser im Rohre längere Zeit auf 100° erhitzt, dann mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade eingeengt, filtriert, mit 1 %iger Salzsäure gewaschen und im Filtrate vom Berlinerblau die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt.

Die Krystallwasserbestimmung geschah durch Trocknen bis zum konstanten Gewicht bei 110°. Da sich hierbei ein kleiner Teil des Sulfits oxydiert, so wurde leicht etwas zu wenig Wasser gefunden.

Der Analyse zufolge kann man die Verbindung als ein Ferrocyannatrium auffassen, in welchem 1 Mol. Cyannatrium durch Natriumsulfit ersetzt ist. Ich schlage einstweilen die Benennung Sulfitprussidnatrium vor. Dafs hierin das Eisen in der Ferroform vorliegt, geht zunächst daraus hervor, dafs mit Natriumamalgam in der Kälte nicht die geringste Veränderung eintritt.

Auch gegen Natriumbisulfit ist die Verbindung vollkommen beständig. Aus der gemischten Lösung der beiden Substanzen krystallisierte die Verbindung unverändert wieder aus.

Titriert man die mit Kaliumbikarbonat versetzte Lösung mit $^1/_{10}$ normaler Jodlösung, nach Zugabe von etwas Stärkelösung, so erfolgt Blaufärbung, sobald auf 543 Teile der Substanz (= dem Molekulargewicht) 131 Teile Jod zugesetzt waren. Nach 5 Minuten ging die blaue Farbe in grünstichig gelb über. Von da ab erzeugten wenige Tropfen der Jodlösung wieder die Blaufärbung, die indessen alsbald wieder verschwand. Schliefslich verhinderte die intensiver werdende Graufärbung die weitere Titration.

Dies auffallende Resultat erklärt sich sehr gut, wenn man annimmt, dafs zunächst die Ferroverbindung in eine Ferriverbindung übergeht, wozu auf 543 Teile der Substanz 127 Teile Jod erforderlich sind. Die Ferriverbindung wird alsdann durch die schweflige Säure des Moleküls reduziert und der allmähliche Austritt dieser verursacht einen fortwährenden, wenn auch langsamen Jodverbrauch. Dafs die schweflige Säure fester gebunden ist, als in einem gewöhnlichen Doppelsalz, erhellt auch aus dem folgenden.

Natriumsulfit wird durch Wasserstoffsuperoxydlösung sehr schnell zu Sulfat oxydiert. Bei einem Überschufs des Reagens ist nach 30 Minuten keine schweflige Säure mehr nachzuweisen.

Unsere Verbindung giebt mit Wasserstoffsuperoxyd lebhafte

gruppe ist in der ersten Sphäre eine Lücke entstanden, in welche das Sulfitmolekül eintritt, um die Koordinationszahl zu erhalten.

Der Übergang der Ferriform in die Ferroform durch den Austritt der Stickoxydgruppe läfst sich am einfachsten durch die Annahme deuten, dafs die Stickoxydgruppe im Nitroprussidnatrium eine ähnliche Rolle spielt wie etwa ein Halogen. Die von mir und von O. F. Wiede geführten Untersuchungen über Schwefeleisennitrosoverbindungen bestätigen diese Auffassung im vollen Mafse. Dafs die Stickoxydgruppe in direkter Bindung mit dem Eisenatom steht, habe ich schon in meiner Abhandlung über das Amidprussidnatrium betont. Es entspräche also die Reaktion zwischen Nitroprussidnatrium und Natriumsulfit in ihrer ersten Phase, wo einfach die Stickoxydgruppe entfernt wird, mutatis mutandis dem Übergang von Ferri- in Ferrochlorid, die Anlagerung des in sich gesättigten Sulfits kann die Oxydationsstufe des Eisenatoms nicht ändern. Aus dem Nitroprussidnatrium, dem man heutzutage die Formel $FeCy_5NONa_2 + 2H_2O$ zuteilt, sollte dann ein Körper von der Formel $FeCy_5SO_3Na_2.Na_2$, also mit 4 Natriumatomen, entstehen. Thatsächlich sind aber 5 Natriumatome vorhanden.

Man wird sich erinnern, dafs bei der Überführung von Nitroprussidnatrium in Amidoprussidnatrium nicht allein die Stickoxydgruppe zur Amidogruppe reduziert wurde, sondern dafs die neue Verbindung 1 Natriumatom mehr enthielt als die Ausgangsverbindung,[1] statt $FeCy_5NH_2Na_2$ entstand $FeCy_5NH_2Na_3$. Der eingetretenen Amidogruppe kann man keine sauren Eigenschaften zuschreiben, man wird annehmen müssen, dafs die 3 Natriumatome an Cyan gebunden sind. Entweder ist bei der Bildung des Amidoprussidnatriums wie auch des Sulfitprussidnatriums gleichzeitig mit der Reduktion resp. Elimination der Stickoxydgruppe eine Reduktion einer Cyangruppe zu salzbildendem Cyanwasserstoff eingetreten, oder es ist im Nitroprussidnatrium selber noch ein unter Umständen durch Metall ersetzbares Wasserstoffatom vorhanden.

Über meine weiteren Untersuchungen über das Nitroprussidnatrium und speziell über das quaternäre Natriumsalz werde ich bald berichten und erst an der Hand dieses experimentellen Materials will ich zwischen den beiden Anschauungen entscheiden.

---

[1] *Diese Zeitschr.* **10**, 265.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. September 1895.

Über die quantitative Bestimmung des Wassers in Silikaten nach der Boraxmethode.

Von

P. Jannasch und P. Weingarten.

Im Anschlufs an unsere letzte Veröffentlichung über den Wassergehalt des Vesuvians[1] stellten wir weitere Versuche an, um die in jener Mitteilung beschriebene Methode der Wasserbestimmung so umzuändern, dafs die zur Analyse angewendete Substanz auch zu weiteren analytischen Bestimmungen benutzt werden kann. Wir nahmen zu diesem Zwecke eine 50 cm lange dünnwandige Röhre aus schwer schmelzbarem Glase, gaben 1.5 g Borax, welcher nach der von uns a. a. O. beschriebenen Weise entwässert war, in ein 7.5 cm langes und 1.25 cm hohes Platinschiff und schoben dasselbe in die Mitte der Röhre. Um die Diffusion der Luft nach rückwärts möglichst zu hindern, wurde ein Glaswollpfropfen hinter dem Schiffchen angebracht. Die so beschickte Röhre wurde dann in einen kurzen Verbrennungsofen gelegt und auf der einen Seite mit dem Trockenapparat der Luftzufuhr, auf der anderen Seite mit einem Chlorcalciumröhrchen verbunden. Behufs Entfernung der Feuchtigkeit in der Röhre wurde die Stelle, wo das Platinschiff sich befand, eine halbe Stunde lang gelinde unter Hindurchführung eines mäfsigen Luftstromes erhitzt. Um hierbei die Entstehung einer zu hohen Temperatur wirksam zu vermeiden, wodurch das Boraxpulver in dem Platinschiff zusammensintern würde, empfiehlt es sich, nur die eine Seite des Ofens durch Kacheln zu schliefsen, event. dieselben ganz fortzunehmen. Nach Ablauf der erforderlichen Zeit liefsen wir dann unter Abstellung der Luftzuleitung die Röhre erkalten und gaben darauf die gewogene Substanz, welche vorher eine halbe Stunde lang in einem Sandexsiccator aufgehoben war, in das Platinschiff zu dem Borax, mischten beide Substanzen sofort und rasch mit einer kurzen Platindrahtspirale und brachten das

[1] *Diese Zeitschr.* 8, 352.

Schiffchen und den Glaswollepfropfen wieder an die vorige Stelle. Das ungewogene Chlorcalciumrohr wurde jetzt mit einem gewogenen vertauscht, das erstere als Schutzrohr an das letztere angefügt und alsdann der Glühprozeſs begonnen. Um ein Zerspringen der Röhre zu vermeiden, wurden die Flammen des Ofens anfangs klein gehalten und nur allmählich vergröſsert u. s. f. Falls die Substanz nicht fluorhaltig und demgemäſs keine Vorschicht von gekörntem chromsauren Blei (zwischen Glaswolle abgeschlossen) nötig war, wurden nur die Flammen unter dem Schiffchen benutzt und die Kacheln an dieser Stelle auf beide Seiten gestellt, der übrige Teil der Röhre aber vollständig frei gelassen. Anderenfalls aber wurde eine kleine Flamme unter der ca. 5 cm langen Bleichromatvorlage angezündet und diese nur einseitlich abgeschlossen. Der Verlauf der Aufschlieſsung erfolgt im allgemeinen zwar etwas langsamer als bei Anwendung der früher beschriebenen Methode, indes ist der erzielte Vorteil (Weiterbenutzung der Schmelze und Erhaltung des Rohres für mehrere Bestimmungen) doch derartig, daſs dieser kleine Nachteil nicht weiter in Betracht kommt.[1]

Vor allen Dingen ist bei der Ausführung obiger Modifikation darauf zu achten, daſs die Mischung der Substanz mit dem Borax eine sehr innige ist, da die Anwendung der Gebläseflamme nicht stattfinden kann und alsdann bei mangelhafter Mischung die Wasserbestimmung fehlerhaft wird. Ferner mag noch bemerkt werden, daſs die Mischung vor Einführung des Platinschiffchens in das Rohr durch vorsichtiges Klopfen des Schiffchens auf eine Unterlage möglichst gleichmäſsig und fest auf den Boden des Schiffchens zu verteilen ist, da man hierdurch einen weit schnelleren und gleichmäſsigeren Verlauf der Aufschlieſsung erreicht. Die vollständige Aufschlieſsung des Minerals wurde nach dem gleichmäſsigen, klaren Aussehen der Schmelze und dem Aufhören der Blasenentwickelung aus der Schmelze beurteilt. Nach beendeter Operation läſst man noch ca. 5 Minuten unter Erwärmung der ganzen Röhre mit einem Bunsenbrenner die Luft durch den Apparat streichen, um die letzten Spuren von Wasser aufzufangen.

Der Vollständigkeit wegen sei endlich noch gesagt, daſs bei unseren Analysen die gewogenen Absorptionsröhrchen vor dem

[1] Neuerdings haben wir auch mit Glück den Versuch gemacht, das Natriumborat durch geschmolzene und wieder gepulverte Borsäure zu ersetzen und werden darüber später berichten.

Wägen 15—20 Minuten der Temperatur des Wägezimmers ausgesetzt wurden. Zu den Bestimmungen benutzten wir mit Vorteil Absorptionsröhrchen, die durch Glashähne geschlossen werden konnten; ferner war das eine Ansatzrohr derselben mit einer Kugel zur besseren Beobachtung des auftretenden Wassers versehen.[1]

Nach dieser Methode führten wir zur Kontrolle auch Wasserbestimmungen aus, die schon nach der ersten Methode (im Knierohr) unternommen waren. Die Resultate derselben stimmten mit den früheren sehr gut überein. Weiterhin wurde darauf der Wassergehalt der Vesuviane vom Wiluit und Matterhorn, sowie zweier Stufen vom Vesuv bestimmt. Die Resultate der Analysen und deren Berechnung sind in der folgenden Abhandlung enthalten.

[1] *Diese Zeitschr.* **6**, 168.

Heidelberg, Universitätslaboratorium, Oktober 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Oktober 1895.

Über die chemische Zusammensetzung und Konstitution des Vesuvians und des Wiluits.

II. Abhandlung.

Von

P. Jannasch und P. Weingarten.

Die folgenden chemischen Analysen des Vesuvians vom Matterhorn wurden von dem einen von uns zur Fortsetzung und Ergänzung unserer früheren Arbeit ausgeführt. Die anderen Analysen des Vesuvians vom Vesuv und von Wiluit sind schon vor einiger Zeit von Schülern des Erstgenannten unternommen worden, aber erst jetzt durch Kontrollbestimmungen und besondere direkte Wasserwägungen vollkommen sicher gestellt. Eine der drei Wiluitanalysen gelangte bereits früher zur Publikation.[1]

Die Wasserbestimmungen, welche nach der obigen Methode der Boraxschmelze bewerkstelligt wurden (zum Teil von demselben Material, welches damals zur Analyse gelangte), ergaben für die Vesuviane vom Matterhorn und Vesuv ganz gleichartige Mengenverhältnisse, wie die in unserer I. Abhandlung aufgeführten neun Varietäten anderer Fundorte. Hervorgehoben sei nochmals, dafs die Titansäure in keinem untersuchten Vesuvian fehlt, und dafs die eine Stufe des Vesuvians vom Vesuv sogar 4.28 % Ti_2O_3 enthält. Eine Vergleichung der analytischen Daten dieses Vesuvians mit denen der übrigen Vesuvianvarietäten zwingt zu der Annahme, dafs in diesem titanreichen Vesuvian das Titan nicht vierwertig, sondern dreiwertig erscheint. Merkwürdigerweise enthält diese auffallend dunkel gefärbte Vesuv-Vesuvianvarietät nicht die Spur Fluor, was bislang stets in heller gefärbten Krystallen reichlich auftrat.[2]

[1] *Jahrb. Mineral.* [1884] 1, 270.

[2] Daselbst [1883] 2, 123 und Analyse weiter unten.

Analytische Resultate.

I. Fluorfreie Vesuviane.

Vesuvian vom Vesuv (titanreich).

Das Material stammte von einem grofsen dunkelschwarzbraun gefärbten Krystalle auf einer Vesuvstufe, deren Identität Herr H. Rosenbusch mineralogisch festzustellen die Güte hatte.

	Gefunden: %	Berechnet: %			Äquivalente:		
SiO_2	= 36.38	36.10 = Si	16.8692		0.6025	0.6025	1.80
Ti_2O_3	= 4.28	4.25 = Ti	2.8786		0.0573		
Fe_2O_3	= 2.77	2.75 = Fe^{III}	1.9251		0.0344	0.3308	1.00
Al_2O_3	= 12.29	12.19 = Al	6.4655		0.2391		
FeO	= 2.14	2.12 = Fe^{II}	1.6820		0.0295		
CaO	= 35.56	35.28 = Ca	25.2018		0.6315	0.7394	2.20
MnO	= 0.37	0.37 = Mn	0.2865		0.0052		
MgO	= 2.94	2.92 = Mg	1.7522		0.0732		
K_2O	= 0.42	0.42 = K	0.3487		0.0089		
Na_2O	= 0.95	0.94 = Na	0.6979		0.0303	0.3354	1.00
H_2O	= 2.68	2.66 = H	0.2962		0.2962		
	100.78	100.00	58.4037				
			O = 41.5963		2.6062	2.6062	7.77

Vesuvian vom Matterhorn.

Das Analysenmaterial einem grofsen, rötlich dunkelbraun gefärbten Krystall homogenen Aussehens entnommen.

I. Analyse.

	Gefunden: %	Berechnet: %		Äquivalente:		
SiO_2	= 37.09	36.78 = Si	17.1864	0.6138	0.6397	1.93
TiO_2	= 2.15	2.13 = Ti	1.3015	0.0259		
Fe_2O_3	= 3.59	3.57 = Fe^{III}	2.4992	0.0447	0.3474	1.05
Al_2O_3	= 15.56	15.43 = Al	8.1850	0.3027		
FeO	= 0.83	0.82 = Fe^{II}	0.6377	0.0114		
CaO	= 35.24	34.94 = Ca	24.9597	0.6250	0.6945	2.09
MnO	= 0.18	0.18 = Mn	0.1394	0.0025		
MgO	= 2.24	2.22 = Mg	1.3320	0.0556		
K_2O	= 0.72	0.71 = K	0.5894	0.0151		
Na_2O	= 0.53	0.53 = Na	0.3985	0.0171	0.3318	1.00
H_2O	= 2.71	2.69 = H	0.2996	0.2996		
	100.84	100 00	57.5234			
			O = 42.4766	2.6615	2.6615	8.02

Vesuvian vom Matterhorn.

II. Analyse.

	Gefunden: %	Berechnet: %			Äquivalente:		
SiO_2	= 36.38	36.32 = Si	16.9719	0.6061	0.6321	1.90
TiO_2	= 2.14	2.14 = Ti	1.3085	0.0260		
Fe_2O_3	= 3.56	3.55 = Fe^{III}	2.4855	0.0445	0.3521	1.06
Al_2O_3	= 15.71	15.68 = Al	8.3175	0.3076		
FeO	= 0.83	0.83 = Fe^{II}	0.6456	0.0166		
CaO	= 35.20	35.14 = Ca	25.1005	0.6290	0.6999	2.11
MnO	= 0.19	0.19 = Mn	0.1471	0.0027		
MgO	= 2.26	2.26 = Mg	1.3560	0.0566		
K_2O	= 0.73	0.73 = K	0.6128	0.0157		
Na_2O	= 0.45	0.45 = Na	0.3341	0.0145	0.3320	1.00
H_2O	= 2.71	2.71 = H	0.3018	0.3018		
	100.16	100.00	57.5818			
			O = 42.4187	2.6578	2.6578	8.01

II. Fluorhaltige Vesuviane.

Olivenbraungelblicher Vesuvian vom Vesuv,
identifiziert von Herrn H. Rosenbusch.

	Gefunden: %	Berechnet: %			Äquivalente:		
SiO_2	= 37.15	36.69 = Si	17.1452	0.6123	0.6183	1.85
TiO_2	= 0.50	0.49 = Ti	0.3034	0.0060		
Fe_2O_3	= 3.28	3.24 = Fe^{III}	2.2683	0.0406	0.3454	1.04
Al_2O_3	= 15.73	15.54 = Al	8.2424	0.3048		
FeO	= 1.94	1.92 = Fe^{II}	1.4934	0.0267		
CaO	= 35.49	35.06 = Ca	25.0434	0.6275	0.7268	2.18
MnO	= 0.52	0.51 = Mn	0.3949	0.0072		
MgO	= 2.64	2.61 = Mg	1.5660	0.0654		
K_2O	= 0.38	0.38 = K	0.3155	0.0081		
Na_2O	= 0.67	0.66 = Na	0.4900	0.0213	0.3337	1.00
F	= 1.68	1.66 = F	1.6600	0.0871		
H_2O	= 1.97	1.95 = H	0.2172	0.2172		
	101.95	100.71	59.1397			
			O = 40.8603	2.56015	2.56015	7.67

In unserer ersten Arbeit über die Konstitution des Vesuvians haben wir die regelmäfsig vorhandenen Alkalien mit in die allgemein aufgestellte Formel unter die Vertreter der Gruppe R^I aufgenommen. Der nachfolgenden Ausrechnung wurde aber die zweite

mögliche Annahme, nach welcher die Alkalien als Vertreter des Kalkes resp. der Gruppe R^{II} aufzufassen sind, der systematischen Ausrechnung zu Grunde gelegt. Darnach ist bei der Rechnung die Summe der Alkalien von der Gesamtsumme R^{I} in Abzug zu bringen und im äquivalenten Verhältnis der Gruppe R^{II} zuzuaddieren, so dafs für die Gruppe R^{I} nur der Wasserstoff und das Fluor allein noch übrigbleiben. Im weiteren Interesse einer sicheren Ermittelung einfacher und richtiger Formeln haben wir auch unsere früheren Analysen in dem gleichen Sinne umgerechnet und die sämtlichen so erhaltenen Sauerstoffverhältnisse übersichtlich zusammengestellt. Hiernach ergeben sich für die verschiedenen Elemente des Vesuvians die folgenden Zahlenausdrücke:

I. Fluorfreie Vesuviane.

	R^{IV}	R^{III}	R^{II}	R^{I}	O
Zermatt	0.6357	0.3457	0.7244	0.3151	2.6590
Corbassera . . .	0.6274	0.3740	0.7285	0.3196	2.6988
Csiklova . . .	0.6137	0.3595	0.7635	0.3252	2.6943
Canzocoli . . .	0.6025	0.3662	0.7497	0.2840	2.6458
Vesuv	0.6025	0.3308	0.7590	0.2962	2.6062
Matterhorn I . .	0.6397	0.3474	0.7106	0.2996	2.6615
„ II . .	0.6321	0.3521	0.7150	0.3018	2.6578

II. Fluorhaltige Vesuviane.

	R^{IV}	R^{III}	R^{II}	R^{I}	O
Sandford	0.6235	0.3481	0.7356	0.2704	2.5394
Egg	0.6120	0.3574	0.7428	0.2892	2.5778
Arendal	0.6088	0.3624	0.7354	0.3131	2.5813
Egeran	0.6247	0.3432	0.7409	0.2930	2.5619
Eker	0.6220	0.3423	0.7452	0.3075	2.5845
Vesuv	0.6183	0.3454	0.7415	0.3043	2.5602

Die Durchschnittsverhältnisse sind demnach:

	R^{IV}	R^{III}	R^{II}	R^{I}	O
Fluorfreie Vesuviane	0.6219	0.3537	0.7351	0.3051	2.6089
Fluorhalt. Vesuviane	0.6182	0.3498	0.7402	0.2963	2.5675

Diese Verhältnisse entsprechen den Proportionen:

	R^{IV} :	R^{III} :	R^{II} :	R^{I} :	O
Fluorfreie Vesuviane	2.04 :	1.16 :	2.41 :	1.00 :	8.55
Fluorhalt. Vesuviane	2.09 :	1.18 :	2.50 :	1.00 :	8.66

oder abgerundet:

2 :	1 :	2.5 :	1 :	8.5
4 :	2 :	5 :	2 :	17

Hieraus würde sich die Formel

$$Si_4O_{17}(Al.Fe^{III})_2(Ca.Mg.Mn.Fe^{II}.K.Na)_5(H.F)_2$$

ergeben.

Dieser Formel entspricht die Strukturformel:

```
              Ca              Ca              Ca
             /  \            /  \            /  \
            O    O          O    O          O    O
     O     /      \        /      \        /      \      O
Ca<     >Si        Si              Si              Si<     >Ca.
     O     \      /  \            /  \            /      O
            O    O     \        /     O    O
             \  /        \    /        \  /
              Al           O            Al
              |                         |
            OH(F)                     OH(F)
```

Aus den nun folgenden Analysen des Wiluits werden wir sehen, dafs dem Vesuvian besser wohl die verdoppelte Formel zukommt.

Wiluit.

Von diesem Vesuvianvorkommnis sind die nachstehenden drei Analysen ausgeführt worden. Zur Berechnung haben wir aber nur Analyse I benutzt, weil wir zu derselben ein im Schliff vollkommen granatfreies Material[1] verwenden konnten, was bei den beiden anderen Analysen von neuen Krystallen nicht zutraf. Aufserdem liegt bei II und III nur je ein Glühverlust vor, während für I je zwei neue Fluor- und direkte Wasserbestimmungen gemacht worden.

		I.	II.	III.
SiO_2	=	36.01 %	36.23 %	36.14 %
TiO_2	=	1.30 „	1.14 „	0.86 „
B_2O_3	=	2.81 „	2.84 „	2.39 „
Al_2O_3	=	12.23 „	12.49 „	11.92 „
Fe_2O_3	=	2.18 „	2.34 „	3.13 „
FeO	=	1.49 „	1.37 „	1.19 „
MnO	=	0.15 „	0.20 „	Spur
CaO	=	35.81 „	35.76 „	35.39 %
MgO	=	6.05 „	6.08 „	6.91 „
Na_2O	=	0.45 „	0.53 „	0.74 „
$K_2(Li_2)O$	=	Spuren	Spuren	Spuren
H_2O	=	1.34 %	1.05 %	1.02 %
F	=	0.22 „	—	—
		100.04 %	100.03 %	99.69 %

[1] *Jahrb. Mineral.* (1884) 1, 271.

Berechnung von Analyse I.

	Gefunden: %	Berechnet: %			Äquivalente:		
SiO_2	= 36.01	36.03 = Si	16.8365	0.6013	} 0.6171	R^{IV}
TiO_2	= 1.30	1.30 = Ti	0.7950	0.0158		
B_2O_3	= 2.81	2.81 = B	0.8791	0.0807	} 0.3481	R^{III}
Fe_2O_3	= 2.18	2.18 = Fe^{III}	1.5262	0.0273		
Al_2O_3	= 12.23	12.24 = Al	6.4920	0.2401		
FeO	= 1.49	1.49 = Fe^{II}	1.1590	0.0207	} 0.8157	R^{II}
CaO	= 35.81	35.83 = Ca	25.5950	0.6413		
MnO	= 0.15	0.15 = Mn	0.1162	0.0021		
MgO	= 6.05	6.05 = Mg	3.6300	0.1516		
Na_2O	= 0.45	0.45 = Na	0.3341	0.0145	} 0.1752	R^{I}
Fl	= 0.22	0.22 = Fl	0.2200	0.0115		
H_2O	= 1.34	1.34 = H	0.1492	0.1492		
	100.04	100.09	57.7323			
			O = 42.2677	2.6484	} 2.6484	O

Die Summen der verschiedenwertigen Radikale voranstehender Analyse stehen mithin nach der in unserer ersten früheren Abhandlung angenommenen Grundlage in dem Verhältnis:

$$R^{IV} : R^{III} : R^{II} : R^{I} : O$$
$$3.52 : 1.99 : 4.66 : 1 : 15.11.$$

Zählt man jedoch das Alkaliäquivalent der zweiwertigen Gruppe hinzu (Hauptgrundlage dieser II. Abhandlung), so erhält man

$$R^{IV} : R^{III} : R^{II} : R^{I} : O$$
$$0.6170 : 0.3481 : 0.8230 : 0.1607 : 2.6484,$$

welche Zahlen der Proportion

$$1.92 : 1.08 : 2.56 : 0.5 : 8.24$$

oder abgerundet

$$2 : 1 : 2.50 : 0.5 : 8.25$$
$$4 : 2 : 5 : 1 : 16.5$$

und

$$8 : 4 : 10 : 2 : 33$$

entsprechen.

Hiernach enthält der Wiluit nur halb so viel einwertiges Radikal und dementsprechend weniger Sauerstoff als die übrigen Vesuviane.

Die Formel des Wiluits würde demnach sein:

$$(SiTi)_8O_{33}(Al.B.Fe^{III})_4(Ca.Mn.Mg.Fe^{II}.Na)_{10}(HF)_2,$$

welche folgender Strukturformel entspricht:

```
Ca=SiO4
Ca<      >AlOH
   >SiO4<
Ca<      > Ca
   >SiO4<
Ca<      >Al
   >SiO3/
O<
   >SiO3\
Ca<      >Al
   >SiO4<
Ca<      > Ca
   >SiO4<
Ca<      >AlOH
   >SiO4/
Ca/
```

Die Konstitution des Wiluits erklärt sich aus dem Zusammentritt von 2 Mol. Vesuvian unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser nach der Gleichung:

```
      Ca                          Ca
      ‖                           ‖
    /SiO4\                      /SiO4\
Ca<       >AlOH            Ca<       >AlOH
    >SiO4<                      >SiO4<
Ca<       >Ca              Ca<       >Ca
    >SiO4<                      >SiO4<
Ca<       >AlO  H          Ca<       >Al
    >SiO3<                      >SiO3<
O<        >———  O     =    O<        >        +HOH.
    >SiO3<                      >SiO3<
Ca<       >AlO  H          Ca<       >Al
    >SiO4<                      >SiO4<
Ca<       >Ca              Ca<       >Ca
    >SiO4<                      >SiO4<
Ca<       >AlOH            Ca<       >AlOH
    \SiO4/                      \SiO4/
      ‖                           ‖
      Ca                          Ca
```

Es ist demnach die Annahme wohl gerechtfertigt, dafs dem Vesuvian, wie schon bemerkt, die doppelte Formel zukommt, und sind wir der Ansicht, dafs die chemische Zusammensetzung und Konstitution des Vesuvians und Wiluits durch unsere ausführlichen genauen Analysen nunmehr in einer bestimmten, vollkommenen Klarheit dastehen.

Anhang.

Ausrechnung unserer neuesten Vesuviananalysen nach der in der ersten Arbeit über die Konstitution des Vesuvians zu Grunde gelegten Verallgemeinerung.

	R^{IV}	R^{III}	R^{II}	R^{I}	O	
Vesuv	= 1.80	1.00	2.20	1.00	7.77	Fluorfreie Vesuviane.
Matterhorn	= 1.93	1.05	2.09	1.00	8.02	Fluorfreie Vesuviane.
Desgl. II. Analyse	= 1.90	1.06	2.11	1.00	8.01	Fluorfreie Vesuviane.
Vesuv	= 1.85	1.04	2.18	1.00	7.67	Fluorhalt. Vesuviane.

Die Durchschnittsverhältnisse der den Vesuvian bildenden Elemente sind demnach aus den vorstehenden Resultaten der fluorfreien Varietäten:

$$R^{IV} : R^{III} : R^{II} : R^{I} : O$$
$$1.88 : 1.04 : 2.13 : 1.00 : 7.93$$

und für die fluorhaltige Varietät vom Vesuv:

$$1.85 : 1.04 : 2.18 : 1.00 : 7.67.$$

Die Durchschnittsverhältnisse waren bei den früher analysierten Varietäten[1] für fluorfreie Vesuviane:

$$R^{IV} : R^{III} : R^{II} : R^{I} : O$$
$$1.85 : 1.06 : 2.16 : 1.00 : 7.97,$$

und für die fluorhaltigen Vesuviane

$$1.85 : 1.06 : 2.16 : 1.00 : 7.71,$$

so daſs die Mittelwerte aus beiden Durchschnittsverhältnissen für die fluorfreien Vesuviane

$$1.86 : 1.05 : 2.15 : 1.00 : 7.95$$

und für die fluorhaltigen Vesuviane

$$1.85 : 1.05 : 2.17 : 1.00 : 7.69$$

sind.

Durch Abrundung der Quotienten ergiebt sich die Proportion:

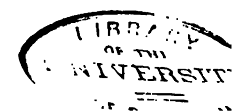
$$R^{IV} : R^{III} : R^{II} : R^{I} : O$$
$$2 : 1 : 2 : 1 : 8,$$

dieselbe, welche wir schon in der I. Abhandlung über die chemische Zusammensetzung und Konstitution des Vesuvians mitgeteilt haben. Diesen Verhältnissen entspricht die einfache Formel

$$Si_2O_7AlCa_2(OH),$$

oder Strukturformel

[1] *Diese Zeitschr.* 8, 362.



$$O\langle{}^{SiO_3=Ca}_{SiO_3=Ca}\rangle Al-O-H.$$

Bei den fluorhaltigen Vesuvianen ist die Gruppe OH teilweise durch Fluor ersetzt.

Wiluit.

Die Summe der verschiedenwertigen Radikale dieses Vesuvians steht in dem Verhältnis:

	R^{IV}	R^{III}	R^{II}	R^{I}	O
	3.52	1.99	4.66	1.00	15.11,
oder abgerundet:					
	3.5	2.00	4.5	1.00	15.00
	7	4	9	2	30.

Hiernach enthält der Wiluit nur halb so viel einwertiges Radikal und desgleichen weniger Kieselsäure als die anderen Varietäten, dagegen einen höheren Gehalt an Mg resp. R^{II}.

Die Konstitution erklärt sich durch den Zusammentritt von 4 Mol. Vesuvian unter Austritt von $SiO(OH)_2$ und Aufnahme von CaO. Es würde hiernach die Strukturformel des Wiluits die folgende sein:

```
              Ca
              ‖
            ,SiO4\
          Ca<      >AlOH
            >SiO4<
          Ca<      >Ca
            \SiO4<
                  >Al
         Ca=SiO4<
                  >Al
            ,SiO4<
          Ca<      >Ca
            >SiO4<
          Ca<      >AlOH
            \SiO4/
              ‖
              Ca
```

Heidelberg, Universitätslaboratorium, Oktober 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Oktober 1895.

Über den Schwefel- und Kohlenstoffgehalt des Zinks.

Von

ROBERT FUNK.

(Mitteilung aus der Physikalisch-technischen Reichsanstalt.)

Mit 2 Figuren im Text.

Bei den kürzlich mitgeteilten Versuchen von MYLIUS und FROMM über die Herstellung von reinem Zink[1] wurden als Verunreinigungen desselben besonders die metallischen Elemente, Blei, Cadmium und Eisen, berücksichtigt, während den nichtmetallischen Elementen weniger Aufmerksamkeit gewidmet wurde. Man weiſs allerdings, daſs diese Verunreinigungen im Zink relativ gering sind; die meisten Erfahrungen hat man in betreff des Arsengehalts, welcher sich im gereinigten Zink völlig vermeiden läſst. Dasselbe gilt anscheinend auch vom Phosphor.

Gleichwohl ist das aus gereinigtem Zink entwickelte Wasserstoffgas nicht völlig geruchlos, was auf das Vorhandensein von flüchtigen Wasserstoffverbindungen hinweist. Schwefel und Kohlenstoff sind diejenigen Elemente, an welche man hier zunächst denken muſs.

Die darüber vorliegenden Litteraturangaben sind sehr spärlich und zum Teil einander widersprechend.

Quantitative Bestimmungen nichtmetallischer Elemente in gereinigtem Zink (pure Zinc der Bertha-Zinkkompagnie, Pulaski County, Va) sind vor einigen Jahren von BIRD[2] ausgeführt worden. Es ergab sich für

	Zink geschmolzen:	Zink destilliert:
S	0.0006 %	—
C	—	0.0580 %
As	—	0.0001 %
Si	0.0019 %	0.0168 %

[1] MYLIUS und FROMM, *Diese Zeitschr.* 9, 144.

[2] *Amer. Chem. Journ.* 8, 431.

Die Analysen sind offenbar mit Sorgfalt ausgeführt. Der Weg derselben ist nicht angegeben.

Im folgenden möchte ich eine Beschreibung der Methoden geben, welche ich zur Bestimmung des Schwefels und Kohlenstoffs im Zink angewendet habe; dieselben eignen sich unzweifelhaft auch für manche andere Metalle, welche nur einen sehr geringen Gehalt an diesen Verunreinigungen haben.

I. Der Schwefelgehalt des Zinks.

Für die Bestimmung der sehr geringen Menge von Schwefel in den meisten Zinksorten des Handels ist es von vornherein ausgeschlossen, an eine Oxydationsmethode zu denken, da bei der grofsen Verdünnung der gebildeten Schwefelsäure das Baryumsulfat nicht zur Abscheidung gelangen würde.

Es können daher nur Methoden für den vorliegenden Zweck in Frage kommen, welche auf der Überführung des Schwefels in Schwefelwasserstoff beruhen. Aber auch hier erwiesen sich die bisher bekannten Bestimmungsarten als unzureichend. Sie erschienen zum Teil für einen qualitativen Nachweis empfindlich genug. für eine quantitative Bestimmung waren sie unbrauchbar. Vergleichende Versuche über die Empfindlichkeit von Silbernitrat-, Bleinitrat-, Bleiacetatlösungen, sowie einer Lösung von Cyancadmium in Cyankalium, wie sie Günther[1] vorschlägt, ergaben, dafs die Bleilösungen bei weitem am empfindlichsten gegen Schwefelwasserstoff sind, besonders bei Zusatz einer kleinen Menge des entsprechenden Ammoniumsalzes; dennoch konnten auch diese Lösungen für die Schwefelbestimmung im gereinigten Zink nicht verwendet werden, weil erstens die Säure, welche aus dem Entwickelungsgefäfs leicht in die Absorptionsflüssigkeit übergerissen wird, die Empfindlichkeit der Reaktion erheblich herabdrückt, und zweitens das Festhaften des Sulfidniederschlages an den Glaswänden der kolorimetrischen Bestimmung hinderlich ist.

Eine gute Methode zur Bestimmung sehr geringer Mengen von Schwefelwasserstoff schien sich indes in der Überführung desselben in Methylenblau mit Hilfe von salzsaurem p-Amidodimethylanilin und Eisenchlorid zu bieten. Die Empfindlichkeit dieser Reaktion

---

[1] Günther, *Zur Analyse des Rohzinks* (*Zeitschr. anal. Chem.* **1881**, 506).

ist sehr grofs. E. FISCHER,[1] der diese Reaktion zuerst in Vorschlag gebracht hat, giebt an, dafs 0.0182 mg Schwefelwasserstoff in 1 l Wasser durch die auftretende Blaufärbung noch deutlich zu erkennen sind. Bei meinen Versuchen konnte ich in 30 ccm Flüssigkeit noch 0.001 mg Schwefelwasserstoff an der Blaufärbung erkennen und gröfsere Gehalte durch die intensivere Färbung gut davon unterscheiden.

Eine kolorimetrische Bestimmung schien also ausführbar, falls es gelang, den Schwefelwasserstoff aus dem Zink in geeigneter Form zu absorbieren. Dafs aller Schwefel beim Auflösen von Zink in Salzsäure in Schwefelwasserstoff übergeht, kann man nach der Untersuchung von HATTENSAUER,[2] welcher den Übergang des Gesamtschwefels in Schwefelwasserstoff beim Auflösen von Eisen ergab, als bestimmt voraussetzen. Als Absorptionsmittel hat sich am besten eine Mischung aus gleichen Volumina einer 2 %igen Zinksulfatlösung und einer ½ %igen Ammoniaklösung bewährt; die trübe basische Mischung befindet sich in einem 50 cm langen schrägen PETTENKOFER'schen Rohr, aus welchem nach der Absorption die Mischung leicht auszugiefsen ist.

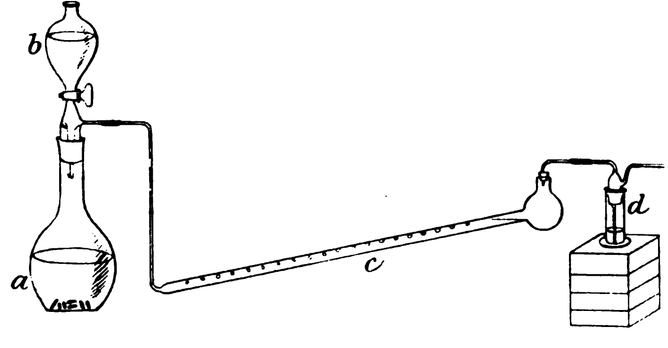


Fig. 1.

Die Anordnung des gesamten Apparates geht aus der vorstehenden Zeichnung (Fig. 1) hervor. In dem Kölbchen *a* von 200 ccm Inhalt befindet sich das zu prüfende Zink (ungefähr 20 g) und etwa

[1] E. FISCHER, *Bildung von Methylenblau als Reaktion auf Schwefelwasserstoff* (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **16**, 2234).
[2] *Chemikerztg.* 1891.

20 ccm Wasser; vermittelst des aufgeschliffenen Tropftrichters *b* läfst man die nötige Salzsäure einfliefsen, und zwar in dem Mafse, dafs die Gasblasen in möglichst ruhigem und gleichmäfsigem Tempo das Absorptionsrohr *c* durchstreichen, welches 25 ccm des Absorptionsmittels enthält. Das Rohr ist gegen den Schwefelwasserstoff der Atmosphäre durch die mit Natronlauge beschickte Waschflasche *d* geschützt. Man läfst in das Entwickelungsgefäfs stets soviel Salzsäure zufliefsen, dafs dasselbe nach der Auflösung des Zinks bis oben gefüllt ist. Die schwarzen Flocken, welche gewöhnlich zurückbleiben, kann man durch Erwärmen in Lösung bringen; da aber, wie ich fand, durch ihre Auflösung das Resultat nicht geändert wird, so kann man annehmen, dafs mit dem Aufhören der Gasentwickelung in der Kälte aller Schwefel als Schwefelwasserstoff ausgetrieben ist, und infolgedessen die metallischen aus Blei (und Cadmium) bestehenden Flocken unberücksichtigt lassen.

Nach beendeter Auflösung des Zinks, welche oft lange Zeit in Anspruch nimmt, wird der Inhalt des Rohres in ein kleines, etwa 40 ccm fassendes, cylinderförmiges Standgläschen gegossen, das Rohr mit 2 ccm verdünnter Salzsäure ausgespült, und die vereinigte, nunmehr saure Lösung bis auf 30 ccm verdünnt. Darauf versetzt man die Mischung mit 1 ccm einer Lösung von p-Amidodimethylanilin in Salzsäure (1:500) und fügt einen Tropfen einer $10^0/_0$igen Eisenchloridlösung hinzu. Bei Anwesenheit von Schwefelwasserstoff tritt innerhalb weniger Minuten Blaufärbung ein, welche sich nicht wieder verändert und nun mit anderen Färbungen verglichen werden kann, welche auf ähnliche Weise in Lösungen von bekanntem Gehalt an Schwefelwasserstoff hervorgerufen werden.

Zur Aufbewahrung gröfserer Mengen von Schwefelwasserstoff für diese Vergleichsflüssigkeiten wurde eine mit der Bürette fest verbundene Flasche angewendet, wie es für ähnliche Zwecke der Mafsanalyse gebräuchlich ist. Vor jedesmaligem Gebrauch wurde die Lösung mit $^1/_{100}$ Normal-Jodlösung titriert; ihr Gehalt an suspendiertem Schwefel beeinträchtigt die Methylenblaureaktion nicht.

Die käuflich bezogene Salzsäure war niemals ganz frei von schwefliger Säure resp. Schwefelwasserstoff. Zu ihrer Reinigung wurde sie mit einer Spur chlorsauren Kalis gekocht, und der Überschufs an Chlor durch reines Zink oder durch Zusatz von etwas Alkohol entfernt.

Die so gereinigte Salzsäure gab beim Auflösen von 3 g des reinen Zinks in 200 ccm keine erkennbare Schwefelwasserstoffentwickelung, während sie vor der Reinigung ebenso behandelt deutlich nachweisbare Mengen von Schwefelwasserstoff entwickelte.

Zur Bestimmung der Empfindlichkeit der Methode wurde ein Quantum von 0.016 mg Schwefelwasserstoff, welches einer ganz frisch bereiteten, mit sorgfältig ausgekochtem Wasser hergestellten Lösung entnommen war, in das Entwickelungsgefäfs gebracht, welches 3 g schwefelfreies Zink und 20 ccm Wasser enthielt. Die Wasserstoffentwickelung wurde dann mit reiner Salzsäure bis zur Lösung des Zinks durchgeführt. Die Zinksulfatlösung aus dem Absorptionsrohr ergab nach dem Zusatz der nötigen Reagentien eine entschiedene Blaufärbung, welche an Intensität der aus der entsprechenden Menge Schwefelwasserstoff direkt erhaltenen Methylenblaulösung entsprach. Bei Anwendung von 0.005 mg Schwefelwasserstoff erhielt ich ein analoges Resultat. An der Wirksamkeit des Absorptionsmittels ist also nicht zu zweifeln, und die Methode besitzt auch in der Anwendung auf das Zink eine sehr grofse Empfindlichkeit. Dafs man bei dieser Methode die im Kolben entwickelte Menge Schwefelwasserstoff schliefslich als Methylenblau wiederfindet, geht aus folgenden Beleganalysen hervor:

I. Bei Anwendung von 0.0062 mg Schwefelwasserstoff wurden 0.0069 mg wiedergefunden.

II. Bei Anwendung von 0.010 mg Schwefelwasserstoff resultierten 0.011 mg.

III. Bei Anwendung von 0.112 mg Schwefelwasserstoff wurden 0.110 mg wiedergefunden.

Die Brauchbarkeit der Methode ist damit erwiesen. Für die Ausführung der Bestimmungen kommt nun in Betracht, dafs, wie ich gefunden habe, das Zink bei der Aufbewahrung im Laboratorium sich stets mit einer dünnen Schicht von Schwefelzink umkleidet, welche man entfernen mufs; es ist daher durchaus notwendig, das zu analysierende Zink vor dem Versuch mit Salzsäure anzuätzen.

Die Schwefelbestimmung in gereinigten Zinksorten ergab folgende Resultate:

Material	Menge	Schwefel-gehalt	In Millionteln
Zink II von Kahlbaum	22 g	0.005 mg	0.23
Dasselbe	22 g	0.0048 mg	0.22
Dasselbe wiederholt geschmolzen und filtriert	20 g	—	—
Zink von Trommsdorff	17 g	0.003 mg	0.18
Zink von Merck, „absolut chem. rein“	23 g	—	—
Zink besonders rein von Kahlbaum	24 g	—	—
Dasselbe gewalzt	22 g	0.008 mg[1]	0.36
Zink elektrolytisch gereinigt und sublimiert[2]	20 g	0.002 mg	0.10

Man erhält also Werte für den Schwefelgehalt des gereinigten Zinks, welche zwischen 0 und $2^1/_2$ Teilen Schwefel in 10 Millionen Teilen Zink schwanken.

Ein einfaches Mittel, die letzten nachweisbaren Spuren von Schwefel aus Zink zu entfernen, besteht in dem mehrfachen Umschmelzen und Filtrieren des Metalls durch einen Asbesttrichter. Zink II von Kahlbaum, welches mit Schwefel zusammengeschmolzen war, erwies sich nach sechsmaligem Umschmelzen und Filtrieren bei der Prüfung nach der beschriebenen Methode als schwefelfrei. Es scheint daher, dafs Schwefel im geschmolzenen Zink nicht merklich löslich ist, und dafs der kleine Schwefelgehalt mancher Zinksorten auf suspendierte Teile von Zinksulfid zurückgeführt werden mufs.

II. Der Kohlenstoffgehalt des Zinks.

Schon Berzelius[3] hielt die Existenz einer chemischen Verbindung von Zink mit Kohle für zweifelhaft, fand aber, dafs die meisten

[1] Offenbar ist beim Walzen des Zinkstückes die an der Oberfläche haftende Sulfidschicht eingeprefst worden.

[2] Da sich das Zink wegen seiner grofsen Reinheit nur sehr schwierig auflöste, wurde ein Stückchen Platindraht hinzugeworfen.

[3] Berzelius, *Lehrbuch der Chemie* 3, 383.

Zinksorten des Handels mit Kohle verunreinigt seien. Für das rohe Zink ist dies von neueren Forschern[1] bestätigt worden; es scheint, dafs bei der Destillation des Metalls leicht Kohlenstaub mit den Zinkdämpfen fortgeführt wird. Das gereinigte Zink ist wohl nur selten auf einen Gehalt an Kohlenstoff geprüft worden; Stas giebt an, durch Behandlung von Zink mit Bleioxyd ein kohlefreies, aber bleihaltiges Präparat erhalten zu haben.

Da der Gehalt der gereinigten Zinksorten an Kohlenstoff nur gering sein kann, so bedarf es scharfer Methoden zur Prüfung. Wollte man versuchen, zum Nachweis des Kohlenstoffes das Zink in Säure aufzulösen und die etwa entstehenden Kohlenwasserstoffe durch Verbrennen in Kohlensäure überzuführen, so könnte man sicher sein, dafs die in der Säure vorhandenen organischen Partikelchen das Resultat vollständig unzuverlässig machen würden.

Herr Fromm hat in der Reichsanstalt versucht, die bei der Eisenanalyse so wirksame Verbrennung auf nassem Wege mit Hilfe von Chromschwefelsäure auf das Zink anzuwenden; technisch ist das Verfahren wohl ausführbar und vielleicht zur Analyse des rohen Metalls zweckmäfsig; bei der Oxydation des gereinigten Zinks erhielt man stets eine kleine Menge Kohlensäure; es zeigte sich aber bei wiederholten Versuchen, dafs es nicht möglich war, das Oxydationsmittel so vollständig von organischen Stoffen zu befreien, wie es für diesen Zweck notwendig erschien, und darum mufste auch dieser Weg aufgegeben werden.

Die einzige Methode, von welcher man einwandsfreie Resultate erwarten darf, ist die Verbrennung des Zinks im Sauerstoff. Die Ausführung ist aber sehr unbequem, da das geschmolzene Zink nur langsam Sauerstoff absorbiert, bei starkem Erhitzen aber so stürmisch verbrennt, dafs dadurch die Absorption der Kohlensäure sehr erschwert wird.

Bei meinen Versuchen habe ich mich mit günstigem Erfolge eines Verfahrens bedient, bei welchem die Verbrennung des Zinks durch Kupferoxyd vermittelt wird. Der Apparat hat folgende Einrichtung: Ein gewöhnliches, starkwandiges Verbrennungsrohr ist an einem Ende zugeschmolzen und etwa 8 cm von diesem Ende entfernt zu einem Winkel von 140° umgebogen. In den kurzen Schenkel füllt man chlorsaures Kali, welches durch Schmelzen von jeder Spur organischer Substanz befreit war, und setzt einen losen Asbestpfropfen

[1] Wackenroder, Jaquelain u. A.

davor; der längere Schenkel wird bis zur Hälfte etwa mit gekörntem Kupferoxyd beschickt; alsdann folgt das zu verbrennende Zink in einem Porzellanschiffchen oder -Röhrchen, und darauf wieder eine längere Schicht Kupferoxyd.

Die Anordnung des Verbrennungsapparates geht aus der nachstehenden Zeichnung (Fig. 2) hervor:

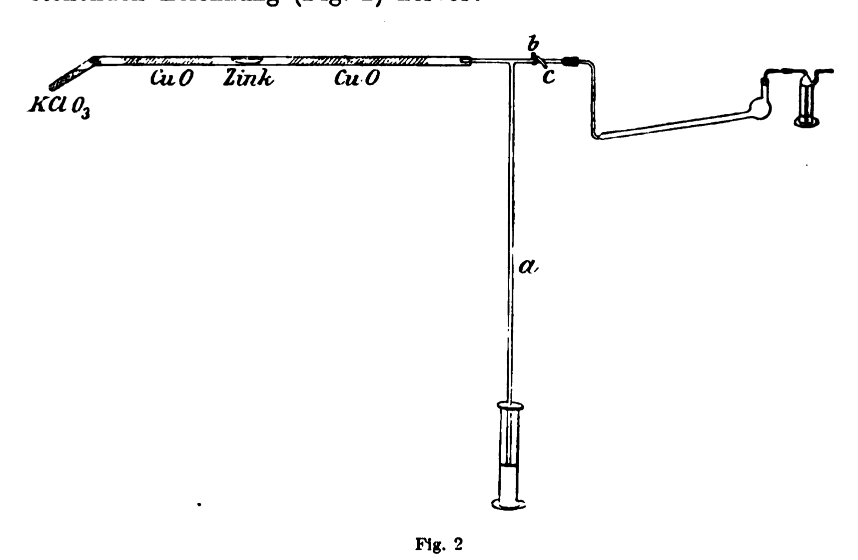


Fig. 2

a ist ein kapillares Manometerrohr, welches in Quecksilber taucht, *b* ein Dreiweghahn, welcher je nach seiner Stellung eine Verbindung des Verbrennungsrohres mit der Luftpumpe (durch *c*) oder mit dem Gefäfs für die Absorption der Kohlensäure ermöglicht. Zum Evakuieren dient eine Töpler-Hagen'sche Quecksilberluftpumpe; die Verbindung der beiden Teile bis zum Hahn können mit Siegellack hergestellt werden, während Kautschukschläuche zu vermeiden sind. Zum Einschmieren des Hahnes *b* dient konz. Schwefelsäure.

Die Ausführung der Verbrennung geschieht nun in der Weise, dafs man zunächst das um das Schiffchen liegende Kupferoxyd zum Glühen erhitzt und das Rohr vollständig evakuiert. Man schliefst dann den Hahn ganz ab und beginnt mit dem Erhitzen des Zinks, dessen Dämpfe jetzt über das Kupferoxyd streichen; man sieht schon nach kurzer Zeit, wie sich das Zink mit reduziertem Kupfer legiert. Ist das Zink verflüchtigt, so erhitzt man vorsichtig das chlorsaure Kali. Der sich entwickelnde Sauerstoff wird anfangs von den Metallen vollständig absorbiert; später sieht man das Queck-

silber in dem Manometer allmählich sinken; in dem Moment, wo Atmosphärendruck im Rohr herrscht, setzt man durch eine abermalige Drehung des Hahnes *b* das Verbrennungsrohr in Verbindung mit dem PETTENKOFER'schen Rohr, welches als Absorptionsgefäfs dient.

Als Absorptionsmittel dient für rohere Versuche Barytwasser. Mit Hilfe desselben konnte ich den Kohlenstoff, welcher dem Zink absichtlich beigemengt war, nach dieser Methode leicht bestimmen; das Material enthielt deutlich Kohlensplitterchen. 8 g dieses rohen Zinks ergaben in Barytwasser einen kräftigen Niederschlag, welcher bei Luftabschlufs ausgewaschen, in Salzsäure gelöst und mit Schwefelsäure gefällt, 0.144 g Baryumsulfat lieferte; dies entspricht einem Kohlenstoffgehalt im Zink von 0.09 %.

DUPRÉ und HAKE[1] haben als Mittel zur Absorption sehr kleiner Mengen von Kohlensäure aufser Barytwasser auch basische (2 %ige) Bleiacetatlösung empfohlen; ich kann die Empfindlichkeit der letzteren bestätigen. Es gelang mir noch durch Verbrennen von 0.1 mg Kohlenstoff, der nach Verdunsten von 1 ccm einer Zuckerlösung von entsprechendem Gehalt im Rückstand enthalten war, in der Lösung eine schwache Trübung hervorzurufen, welche bei meinen Versuchsbedingungen als unterste Grenze für den Nachweis von Kohlenstoff angenommen werden mufs. Die Lösung kann man, wie DUPRÉ und HAKE in ihrer Arbeit angeben, auch zur quantitativen Bestimmung anwenden durch Vergleichung der erhaltenen Trübung mit solchen, welche durch bekannte Mengen von Kohlensäure hervorgerufen werden.

Dafs der Verbrennungsapparat einwandsfrei ist, bestätigten mir einige blinde Versuche, bei denen ich keine Spur einer Trübung des Absorptionsmittels erhielt.

Bei den Verbrennungen, welche ich nun mit gereinigtem Zink vornahm, und bei denen ich gewöhnlich etwa 10 g Zink anwendete, erhielt ich anfangs wechselnde Trübungen der Bleilösungen bei Anwendung von Material der gleichen Herkunft. Die Ursache davon liegt offenbar in der Aufnahme von Kohlensäure durch das Zink bei der Aufbewahrung an der Luft. Es erwies sich auch hier durchaus notwendig, das zu prüfende Metall mit Salzsäure abzuspülen und vor dem Versuch im Wasserstoffstrom zu trocknen.

Bei Anwendung dieser Vorsichtsmafsregel ergaben die Zinkpräparate, welche zur Aufsuchung des Schwefels gedient hatten, beim

---

[1] DUPRÉ und HAKE, *Journ. Chem. Soc.* (1879) 35, 159.

Verbrennen von 10 g häufig gar keine Trübung; bisweilen jedoch entstand eine solche; dieselbe war aber so gering, dafs sie durch weniger als $^1/_2$ mg Kohlenstoff hervorgerufen sein mufste. Es scheint mir nicht ausgeschlossen, dafs auch hier Zinkkarbonat vorhanden war, welches in den Poren des Metalls sich der Auflösung durch die Säure entzogen hatte. Bei Anwendung von Barytwasser blieb die Trübung stets aus.

Es ergab sich ferner, dafs in einem weniger reinen Zink (Zink II von Kahlbaum), welches mehrfach umgeschmolzen und durch Asbesttrichter filtriert worden war, kein Kohlenstoff nachzuweisen war. Dies scheint mir darauf hinzuweisen, dafs ein etwa vorhandener Gehalt an Kohlenstoff im Zink niemals gelöst, sondern in irgend einer Gestalt darin suspendiert ist, wie man es auch für das rohe Zink öfters gefunden hat.

Es ist also nicht schwierig, Zinkmetall soweit zu reinigen, dafs der darin vorhandene Gehalt an Kohlenstoff kleiner ist als 1:100000.

Aus meiner Mitteilung geht hervor, dafs man auch bei der kürzlich von R. Lorenz[1] empfohlenen Elektrolyse von geschmolzenem Chlorzink keine Verunreinigung des Metalls durch die Kohle der Anode zu fürchten hat.

Endlich ist zu bemerken, dafs meine Beobachtungen in Übereinstimmung sind mit denen von Violette,[2] welcher fand, dafs das aus Zink durch reine verdünnte Säure entwickelte Wasserstoffgas keine merkliche Menge Kohlenwasserstoff enthalte.

Ergebnis der Versuche.

1. Schwefel läfst sich im Zink noch nachweisen in einer Verdünnung von 1:10 Mill., Kohle noch in einer solchen von 1:100000.

2. Die gereinigten Zinksorten des Handels enthalten gewöhnlich Spuren von Schwefel und mitunter Spuren von Kohle.

3. Schwefel und Kohlenstoff sind im metallischen Zink nicht merklich löslich.

4. Zink läfst sich durch Schmelzen und Filtrieren von Schwefel und Kohle befreien.

5. Der Geruch des aus Zink mit Säuren entwickelten Gases ist gröfstenteils auf Schwefelwasserstoff zurückzuführen.

[1] Lorenz, *Diese Zeitschr.* **10**, 78. [2] Violette, *Compt. rend.* **77**, 940.

Charlottenburg, im Oktober 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Oktober 1895.

Referate.

Die Fortschritte der Elektrochemie[1]
während des Zeitraumes: Januar bis Juli 1895.

Bearbeitet von RICHARD ABEGG.

I. Stromerzeuger und Akkumulatoren.

Ein Problem von ebenso theoretischer wie praktischer Wichtigkeit, die Gewinnung der Energie verbrennender Kohle auf elektrischem Wege ist neuerdings auf sinnreiche Weise von BORCHERS (*Bericht üb. die I. Jahresversammlg. d. Deutsch. Elektrochem. Ges.* Oktober 1894 [Halle]) in Angriff genommen worden. Ausgehend von der Fähigkeit des Kupferchlorürs, sowohl CO wie O zu absorbieren, konstruierte er ein Element, dessen Anode aus Cu in mit CO oder Leuchtgas geschwängerter Cu_2Cl_2-Lösung bestand, während der Kathode aus Kohle der zur Verbrennung nötige Sauerstoff in Gestalt von Luft zugeführt wurde. Die auf diesem Wege resultierende elektromotorische Kraft des „Brennstoffelements" erreichte im günstigsten Falle 0.56 Volt, das sind etwa 27 % des möglichen Effekts, wenn die Verbrennungswärme von CO zu CO_2 = 68000 Cal. völlig oder sehr nahe als „freie Energie" angesprochen werden kann (entsprechend 1.47 Volt), was nach den Berechnungen von BUCHERER (*Elektrochem. Zeitschr.* [1895] 2, 28) der Fall zu sein scheint. BORCHERS' Versuche, natürliche Kohle, ebenso wie Kohlenoxyd, durch Vermittelung von Cu_2Cl_2-Lösung elektrisch zu oxydieren, gaben ungünstigere Resultate, indem nur 0.3 Volt erreicht wurden, während die Verbrennungswärme von C zu CO_2 ca. 2 Volt als freie Energie repräsentieren würde. Diese Zahlen, die zwar dem Anschein nach noch nicht sehr günstig sind, bedeuten immerhin unseren heutigen Dampfmaschinen gegenüber eine große Steigerung des Nutzeffekts, wenn die elektrische Energie der BORCHERS'schen Elemente wirklich der Verbrennung von CO zu CO_2 entstammt, was durch das Auftreten letzterer noch nicht experimentell erwiesen ist. Daß eine etwaige Auflösung der Cu-Anode nicht statthat, ist von BORCHERS konstatiert, so daß der ihm gemachte Einwurf, daß die elektrische Energie daher rühre, nicht Stich hält. Vielleicht könnte jedoch der Strom von einer Potentialdifferenz der Cu_2Cl_2-Lösung an der Anode gegen die durch den Sauerstoff oxydierte an der Kathode herrühren. (D. Ref.)

---

[1] Es werden von jetzt ab eine Reihe von Referaten in zusammenhängender Form in dieser Zeitschrift erscheinen. R. L.

Auf anderem Wege versuchte KORDA (*Compt. rend.* [1895] 1, 615) die Verbrennung der Kohle elektromotorisch auszunutzen. Er fand, dafs BaO_2 auf einem Platinblech als Träger bei Rotglut mit Kohle in Berührung gebracht, eine elektromotorische Kraft von 0.85—1.0 Volt zwischen Kohle und Platin erzeugt, wobei jedenfalls wohl das zuerst zu BaO reduzierte BaO_2 die Rolle der neutralen, die Elektroden trennenden elektrolytischen Substanz spielt, ohne die ja die Reaktion keine elektromotorische Wirksamkeit äufsern könnte. Der innere Widerstand eines solchen Elementes zeigte sich im beobachteten Falle gleich 13.6 Ohm. Analoge Experimente mit den Dioxyden von Cu, Pb, Mn ergaben Kurzschlufs, jedoch konnte mit CuO_2 gegen Kohle eine Potentialdifferenz bis 1.1 Volt erreicht werden, wenn beide Substanzen durch eine Schicht K_2CO_3 getrennt wurden, die im geschmolzenen Zustande den elektrolytisch leitenden Vermittler abgiebt. Ein solches Element hatte 3.2 Ohm inneren Widerstand.

HERING (*Electrician* [1895] 34, No. 878, S. 597) berichtet über ein Experiment, welches dasselbe Ziel vor Augen hat: Zwei mit Platinmohr überzogene Elementkohlen wurden die eine in Leuchtgas, die andere in Luft mit den resp. Gasen beladen und sandten dann, in verdünnte H_2SO_4 getaucht, einen Strom durch einen sie verbindenden Draht, der eine Kompafsnadel ablenkte. Spannungsmessungen wurden nicht vorgenommen.

An dem GROVE'schen Element ($Zn - H_2SO_4 - HNO_3 - Pt$) hat IHLE (*Zeitschr. f. Elektrochemie* [1895] 2, 174) den Einflufs der salpetrigen Säure in der Salpetersäure studiert und die interessante Thatsache gefunden, dafs deren Gegenwart für die hohe elektromotorische Kraft des Elementes von 1.8 Volt bedingend ist, während salpetrigsäurefreie Salpetersäure bis in die höchsten Konzentrationen lediglich die Spannung des SMEE-Elementes 0.7 Volt liefert. Die Vorschrift, konz. Salpetersäure zur Zusammenstellung des GROVE-Elementes zu benutzen, erklärt sich sonach daraus, dafs eben diese salpetrige Säure enthält.

BOLTON (*Zeitschr. f. Elektrochemie* [1895] 2, 5) hat an dem in der Praxis viel verwendeten CALLAUD-Element ($Zn - ZnSO_4 - CuSO_4 - Cu$) eine wesentliche Verbesserung angebracht. Durch Diffusion der $CuSO_4$-Lösung an die Zn-Elektrode wurde diese nämlich bisher sehr bald mit einem Cu-Überzug versehen, der die Wirksamkeit des Elementes völlig aufhebt, weshalb die Zn-Elektroden häufig gereinigt werden mufsten. BOLTON setzte nun den Lösungen eines oder beider Elektrolyte Gelatine zu, so dafs dieselben bei der Gebrauchstemperatur erstarrt sind, was der elektromotorischen Wirksamkeit gar keinen Eintrag thut, während der innere Widerstand nur um ca. 10 % erhöht wird. Dafür wird jedoch die Diffusion des $CuSO_4$ zum Zn soweit behoben, als wenn das Element absolut erschütterungsfrei stünde. Auch können Strömungen durch Temperaturdifferenzen nicht stattfinden. Um übrigens das Vordringen des $CuSO_4$ zum Zn völlig zu hindern, dienen einige Zn-Schnitzel, die auf der Grenzfläche der beiden Elektrolyte ausgebreitet werden. Die Spannung des Elementes bleibt 1.03 Volt mit oder ohne Gelatinierung der Lösungen.

Um die mannigfachen Mängel der Bleiakkumulatoren zu umgehen, sind einige neue Konstruktionen in Vorschlag gebracht worden. In engster Anlehnung an die Bleisammler verwendet DARRIEUS (Deutsches Reichspatent No. 81080 vom 3. Jan. 1894) an Stelle der Bleischwamm-Anode eine solche von Antimonschwamm, die auf chemischem oder elektrolytischem Wege formiert wird, während die Superoxydkathode entweder wie früher aus Bleisuperoxyd

oder aber aus Oxyden des Antimons gebildet wird. Über die Spannung finden sich keine Daten, auch liegen noch keine Angaben aus der Praxis vor, die ein Urteil über die Brauchbarkeit erlauben.

Ein ganz neues reversibles, elektrolytisches System hat sich PLATNER (Deutsches Reichspatent No. 81494) als Stromsammler patentieren lassen: Zwischen einer Zn- und einer C-Elektrode befindet sich Natriumferricyanid als Elektrolyt. Verbindet man die beiden Elektroden leitend, so erweist sich Zn als Anode und C als Kathode; ein in diesem Sinne fliefsender Strom verwandelt dann an der C-Kathode das Na_3FeCy_6 in Na_4FeCy_6, während an der Zn-Anode sich Zn_2FeCy_6 als pulveriger Ansatz bildet. Ein solches Element ist wegen der depolarisierenden Wirkung des Na_3FeCy_6 konstant und läfst sich, wenn dieses völlig in Na_4FeCy_6 verwandelt ist, durch einen Strom von entgegengesetzter Richtung regenerieren, der am Zn als Kathode Zn_2FeCy_6 zu Zn reduziert, während das Na_4FeCy_6 von der C-Anode aus wieder zu Na_3FeCy_6 oxydiert wird.

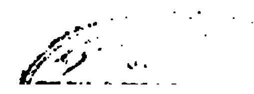
Eine weitere Konstruktion, die von POINCARÉ (*Compt. rend.* [1895] **120**, I, 611) erdacht ist, dürfte wegen der Verwendung von Quecksilber als Elektroden nur theoretisches Interesse besitzen. Die Zellen enthalten NaJ-Lösung als Elektrolyt, welches beim Laden mit der Hg-Kathode Natriumamalgam, mit der Hg-Anode Quecksilberjodid bildet, welches im NaJ löslich ist und infolgedessen die Leitung nicht stört, was bei Verwendung von NaBr oder NaCl als Elektrolyt eintritt. Die Kapazität wird auf 10 Amp.-Stunden pro 1 kg (also gleich der der gewöhnlichen Pb-Akkumulatoren) angegeben, die Spannung zu 1.85 Volt, welche aber im Laufe der Entladung langsam abnimmt.

II. Elektrolyse.

Die Strommessung mit Hilfe des elektrochemischen Äquivalents des einwertigen Quecksilbers läfst sich nach BOLTON (*Zeitschr. f. Elektrochemie* [1895] 2, 73) mit Vorteil dem Silbervoltameter gegenüber ausführen, da die Menge des an der Kathode abgeschiedenen Metalles etwa um 87 % gröfser ist, als bei jenen. Die Konstatierung der Gewichtszunahme der Hg-Kathode, wie die Abnahme der Anode wird in einfacher Weise dadurch bewerkstelligt, dafs das Quecksilber aus den pfeifenkopfähnlich gebauten Elektroden durch eine mit Fliefspapier ausgelegte Rinne in ein Wägegläschen gegossen wird. Die gegenseitige Kontrolle zweier solcher Merkurovoltameter ergab Fehler im Betrage von 0.1 % in maximo.

Ein Voltameter, bei dem die Jodabscheidung zur Strommessung verwandt wird, empfiehlt HERROUN (Vortrag v. d. Phys. Society, London, Mai 1895). Als Elektrolyt dient hier ZnJ_2, welches zwischen einer Zn-Kathode und Pt-Anode elektrolysiert an letzterer Jod abscheidet, dessen Menge nach Herausheben der Zn-Elektrode sofort nach Schlufs der Messung durch Titration mit Thiosulfat bestimmt wird. Der Titer des letzteren kann zweckmäfsig so eingestellt werden, dafs die Coulombs mit den Volumtheilen in einfacher Beziehung stehen. Die dieser Methode anhaftenden Fehler, wesentlich in der sekundären Einwirkung des Anions auf die Kathode bestehend, lassen sie für Präzisionsmessungen nicht geeignet erscheinen.

OETTEL hat gelegentlich weiter unten zu berichtender Versuche eine Verbesserung des gewöhnlichen Knallgasvoltameters ersonnen, bei welchem nicht



H_2SO_4, sondern NaOH in verdünnter Lösung (1 : 7) als Elektrolyt dient und die Elektroden statt aus Platin aus Nickel bestehen, welches sich monatelang unverändert erhält und den Apparat ohne besondere Kosten mit grofsen Elektroden und entsprechend sehr kleinem inneren Widerstand herzustellen gestattet.

Die Anwendung elektrolytischer Methoden zur Gewinnung chemischer Verbindungen bildet bereits das Ziel einer grofsen Zahl von Untersuchungen.

So wird die Wasserstoffabscheidung an der Kathode in wässerigen Lösungen von Nichtelektrolyten zur Reduktion benutzt, wonach Straub (Deutsches Reichspatent No. 79731) aus Nitroverbindungen die entsprechenden Hydrazokörper gewinnt. Analog benutzt Foelsing (*Zeitschr. f. Elektrochemie* [1895] 2, 30) die oxydierende Anodenwirkung zur Gewinnung von Hämateïn aus Blauholz- und Brasileïn aus Rotholzabkochung.

Die günstigsten Bildungsbedingungen von Überschwefelsäure durch Elektrolyse von H_2SO_4 haben Elbs und Schönherr (*Zeitschr. f. Elecktrochemie* [1895] 1, 417 und 468) untersucht. Nach ihnen ist die beste Konzentration eine 55.6%ige H_2SO_4 (spez. Gew. = 1.45), mit der man bei Anwendung der günstigsten Stromdichte von 100 Amp. pro Quadratdezimeter bis zu 50% des elektrolysierenden Stromes zur Bildung von $H_2S_2O_8$ verwerten kann. Es ist notwendig, die Anode mit einer Thonzelle zu umgeben und gut zu kühlen.

Die konzentrierteste Lösung von $H_2S_2O_8$ wurde aus Schwefelsäure von 1.3 spez. Gew., wenn auch mit geringerer Stromökonomie, gewonnen und enthielt 373.9 g $H_2S_2O_8$ pro Liter. Im allgemeinen ist die Anreicherung der H_2SO_4 an $H_2S_2O_8$ nicht der Zeit der Elektrolyse proportional, sondern wird um so langsamer, je mehr bereits gebildet ist. Die günstigsten Stromdichten nehmen mit steigender Konzentration der zu elektrolysirenden H_2SO_4 ab.

Im Anschlufs an diese Untersuchungen weisen die Verf. nach (l. c. S. 473), dafs für die Wirksamkeit der Bleiakkumulatoren die $H_2S_2O_8$ gar keine Rolle spielen könne, wie dies früher (1892) von Darrieus wahrscheinlich zu machen versucht worden; hier können nachweisbare Mengen von $H_2S_2O_8$ sich nicht bilden.

Die Darstellung von $Na_2S_2O_8$ auf elektrolytischem Wege aus einer gesättigten Lösung von $NaHSO_4$ hat sich Löwenherz (D.R.P. 81404 [Jan. 1894]) patentieren lassen. Er verwendet ca. 15 Volt Spannung und eine Stromdichte von 3—6 Amp. pro Quadratcentimeter, wobei er ebenfalls den Anodenraum mit einer Thonzelle abschliefst und gute Kühlung vorschreibt.

Über die Gewinnung unterchlorigsaurer und chlorsaurer Salze bei der Elektrolyse von Chloriden hat Oettel (*Zeitschr. f. Elektrochemie* [1895] 1, 354 und 474) ausführliche und erfolgreiche Untersuchungen angestellt. Zunächst wurden neutrale Chloridlaugen elektrolysiert und konstatiert, dafs sich sowohl in der Kälte wie in der Wärme neben einander Chlorat und Hypochlorit bilden, so dass die allgemeine Ansicht, dafs in der Kälte nur letzteres, in der Wärme ersteres entsteht, nicht zutrifft, was auch durch einige rein chemische Versuche bestätigt wird. Darnach entsteht Chlorat nur durch Einwirkung überschüssigen Chlors auf Hypochlorit. Bei der Elektrolyse in neutraler Lösung wird zunächst an der Anode Hypochlorit gebildet, dessen Gehalt bis höchstens 17 g KClO pro Liter (= 13 g bleichenden Chlors) steigen kann, da weiteres Hypochlorit durch die Reduktionswirkung an der Kathode in Chlorid zurückver-

wandelt wird. Es mufs bemerkt werden, dafs zwischen Anoden- und Kathodenraum kein Diaphragma benutzt wird.

Weitere Versuche ergaben, dafs ein Zusatz von freiem Alkali zur Chloridlauge die Ausbeute an $KClO_3$ ganz erheblich steigerte, während die Menge des entstehenden KClO entsprechend abnahm, was wohl theoretisch dadurch erklärt werden dürfte (d. Ref.), dafs hier an der Anode Cl- und OH-Ionen gleichzeitig auftreten, deren Einwirkung auf einander und auf den in der Nähe befindlichen Elektrolyten leichter die Bildung des hohen Oxydationsproduktes $KClO_3$ herbeiführt, als wenn die oxydierenden OH-Ionen fehlen, wie dies in neutraler Lösung der Fall ist. Damit steht auch im Einklang, dafs die Ausbeuten an $KClO_3$ bis zu einem gewissen Grade mit der Menge des freien Alkalis steigen, wie folgende Tabelle zeigt:

20%ige Chloridlauge	neutral	1%	2%	4% KOH
Bleichendes Cl	1.23	0.945	0.096	0.075 g
Verhältnis $\frac{\text{Chlorat}}{\text{Hypochlorid}}$	17 : 83	51 : 49	95 : 5	95 : 5

Durch Einschalten seines oben erwähnten Knallgasvoltameters in den Stromkreis ergab sich, dafs bei den günstigsten Bildungsverhältnissen von $KClO_3$ etwa 70% der Stromenergie nutzbar gemacht wurden, während der Rest zur Zersetzung des Wassers verloren geht.

Erhöhung der Temperatur wirkt in derselben Richtung, wie Alkalizusatz, d. h. das Verhältnis Chlorat : Hypochlorit wächst, was für obige Erklärung spricht, indem durch erhöhte Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit der Cl- und OH-Ionen auf einander zunimmt. Jedoch ist Temperaturerhöhung für die Ökonomie des Prozesses ungünstig, da mehr Strom zur Wasserzersetzung verbraucht wird. Die Stromdichte wird zur Vermeidung von Reduktionsverlusten an der Kathode möglichst hoch gewählt, an der Anode besser niedrig, da dann weniger Strom zur Wasserzersetzung verbraucht wird, jedoch ist für letzteres die Wahl von Temperatur und Alkalinität mitbestimmend. Dafs die elektrolytische Gewinnung von $KClO_3$ hiernach gut und bequem ohne Diaphragma ausführbar ist, geht aus einem zum Schlufs vom Verf. angeführten Dauerversuch hervor, in welchem er als Lauge eine 20% KCl + 2% KOH enthaltende Lösung bei 15—22° zwischen zwei Nickelkathoden und einer Platinanode mit einer Stromdichte von 700 Amp. pro Quadratdezimeter an beiden Elektroden und 3.3 Volt elektrolysiert; hierbei ist die Lauge in einigen Stunden mit $KClO_3$ gesättigt und läfst bei weiterem Betriebe das Salz in grofser Reinheit kontinuierlich ausfallen. Hiernach berechnet der Verf. unter Annahme einer ca. 50%igen Stromausbeute pro 1 kg $KClO_3$ 11.3 Pferdekraftstunden

Auf der Gewinnung von Hypochlorit aus Chloridlaugen basiert der von Hermite (*Bull. d. l. soc. internat. des Électriciens* [1895] 12, No. 115, S. 51) erdachte Prozefs, durch Elektrolyse von Meerwasser ein billiges Mittel herzustellen, um in gröfserem Umfange z. B. Kanalisationsanlagen von Städten zu desinfizieren. Die grofsen Erwartungen, die sich an die Ausführung dieser Idee knüpften, scheinen sich jedoch nur zum Teil zu erfüllen, da erstens die Wirksamkeit der Desinfektionslauge rapide mit der Zeit abnimmt und auch die

sterilisierende Kraft des „Hermitins“ den Anforderungen einer durchgreifenden Desinfektion nicht gewachsen ist.

Cochu und Lenz (*Zeitschr. f. Elektrochemie* [1895] 2, 25) haben mit Erfolg die aussichtsvolle Idee von Höpfner experimentell verbessert, das Kupfer elektrolytisch aus Kupferchlorürlösung zu gewinnen, wobei wegen der Einwertigkeit des Kupfers eine gegebene elektrische Energiemenge doppelt so viel Metall abscheidet, als aus Sulfatlösung. Das von Höpfner vorgeschriebene, für die Praxis unvorteilhafte Diaphragma zwischen C-Anode und Cu-Kathode liefs sich dadurch vermeiden, dafs das gröfsere spezifische Gewicht der an der Anode entstehenden Chloridlösung benutzt wurde, dieselbe unter die Chlorürlösung zu lagern und demgemäfs die Kathode von der Oberfläche an nur bis zur Mitte des Gefäfses herabreichen zu lassen.

Ferner wurde auch einer Zersetzung des sich bildenden Chlorides durch den elektrolysierenden Strom dadurch vorgebeugt, dafs die Spannung desselben nach dem Kiliani-Freudenberg'schen Prinzip unterhalb der für die Chloridzersetzung erforderlichen gehalten wurde, wodurch der ganze Strom zu der ökonomischeren Arbeitsleistung der Chlorürzersetzung nutzbar gemacht wurde. Durch Zusatz von NaCl-Lösung zum Elektrolyten wurde erreicht, dafs der Metallniederschlag sich gut zusammenhängend und chlorürfrei absetzt. Als günstigste Konzentration wurde ein NaCl-Gehalt von 50 cm^3 gesättigter Lösung (3 : 10) und ein Cu-Gehalt von 4 g pro Liter ermittelt. Die an der Anode gebildete und abzapfbare Chloridlauge wird in bekannter Weise zur Extraktion von Kupfererzen benutzt und als Chlorür von neuem in den Prozefs eingeführt.

Theoretisches.

Die Leitfähigkeit einiger Salze in Acetonlösung ist von v. Laszczynski (*Zeitschr. f. Elektrochemie* [1895] 2, 55) zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht worden. Es ergab sich, dafs solche Lösungen sehr viel schlechter leiteten als wässerige, dagegen anscheinend die Grenzwerte für unendliche Verdünnung höher als bei wässerigen Lösungen liegen, wie sich jedenfalls bei KJ-Lösung sicher ergeben hat. Daraus geht zunächst hervor, dafs der Dissoziationsgrad in Acetonlösung viel kleiner als in wässeriger ist, dafs dagegen die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen in Wasser kleiner als in Aceton ist. Dies erklärt der Verf. aus der geringeren inneren Reibung des Acetons gegenüber Wasser, eine Ansicht, deren Unhaltbarkeit jedoch erwiesen ist. Die zum Beleg angeführte Reihenfolge:

KJ-Lösung in	μ_∞	Innere Reibung
Äthylalkohol	46.1	112
Wasser	121.6	100
Aceton	160.0	22

spricht sofort gegen die Ansicht des Verf., wenn man die Methylalkohollösung nach Völlmer's Messungen (*Wied. Ann.* [1894] 52, 354) einfügt, deren $\mu_\infty = 89.6$ innere Reibung $= 39$ ist. Die untersuchten Salze sind KJ, LiCl, KCNS, NaCNS, NH_4CNS, $HgCl_2$, $AgNO_3$; nur bei dem ersten ergab die Untersuchung eine anscheinende Konvergenz der Leitfähigkeit mit der Verdünnung zu einem in obiger Reihe angeführten Grenzwert für die ∞-Verdünnung.

Knox (*Wied. Ann.* [1895] 54, 44) untersuchte die Leitfähigkeit wässeriger Lösungen von Kohlensäure bei Sättigungsdrucken von 2—$^1/_{40}$ Atmosphären. Die sehr sorgfältige Arbeit (aus dem Strafsburger Laboratorium von F. Kohlrausch) stellt zunächst für die Versuchstemperaturen die Leitfähigkeit der Lösungen fest, und ermittelt dann den Temperaturkoëffizienten, der hier wegen der gleichzeitigen Gehaltsänderung der Lösung an CO_2 eine kompliziertere Bedeutung als sonst hat. Weiter erweist sich das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz bis zu einem Molekulargehalt von 0.01 pro Liter als gültig, während bei gröfseren Verdünnungen die Werte des Dissoziationskoëffizienten nicht mehr konstant bleiben, sondern wachsen, wie das bei zweibasischen Säuren infolge von Abdissoziation des zweiten H-Ions die Regel ist, und auch hier wohl zur Erklärung dienen dürfte (d. Ref.). Die Zunahme der Leitfähigkeit des reinen Wassers, wenn es vom Vakuum in die Atmosphäre gebracht wird, entspricht nach den Messungen von Kohlrausch und Heydweiller genau derjenigen, die die Zahlen des Verf. aus dem Partialdruck der CO_2 in der Luft berechnen lassen.

Kohlrausch und Heydweiller (*Wied. Ann.* [1895] **54**, 385) hatten bei Gelegenheit ihrer Untersuchung über reines Wasser die Thatsache beobachtet, dafs Ströme von konstanter Richtung den Widerstand von elektrolytischen Lösungen wesentlich ändern und finden hierfür die Ursache bei Neutralsalzlösungen darin, dafs infolge der Elektrolyse an den Elektroden Säure und Basis gebildet werden, deren äquivalente Leitfähigkeit bedeutend gröfser als die des Salzes ist. Bei fortgesetzter Elektrolyse wachsen die Bereiche von Säure und Basis, die zunächst noch durch eine Salzschicht leitend verbunden waren, und wenn sie sich berühren, so tritt dort durch das Zusammentreffen der H- und OH-Ionen die Bildung von reinem Wasser ein, wodurch die Leitfähigkeit dann auf einen niedrigsten Wert sinkt. Versuche mit Lösungen, die unter Zusatz eines Indikatorfarbstoffes elektrolysiert wurden, bestätigten die Erklärung vollständig.

Zu ganz identischen Resultaten gelangt Warburg (*Wied. Ann.* [1895] **54**, 396) bei seinen Studien über elektrische Leitung und Konvektion in schwach leitenden Lösungen und führt auch nach seinen Erfahrungen an notorischen Elektrolyten das analoge Verhalten von als Nichtleiter geltenden Stoffen, wie Xylol, Anilin, Amylalkohol, auf dieselbe Ursache zurück, nämlich auf elektrolytische Leitung.

Eine sehr sorgfältige Untersuchung über die Frage, ob und inwieweit der aus der elektrolytischen Leitfähigkeit zu berechnende Dissoziationsgrad mit dem nach dem Massenwirkungsgesetz auf Grund der Nernst'schen Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung ermittelten übereinstimmt, verdankt man Noyes und Abbot (*Zeitschr. phys. Chem.* [1895] **16**, 125). Thallochlorid, -rhodanid und -bromat wurden behufs Untersuchung ihrer gegenseitigen Löslichkeitsbeeinflussung zu den drei möglichen verschiedenen Paaren kombiniert und ihre Löslichkeitsänderung im Vergleich zur Löslichkeit der einzelnen Salze durch genaue Analysen bestimmt, während gleichzeitig in bekannter Weise die Leitfähigkeit ermittelt wurde. Die aus beiden ganz unabhängigen Methoden zu berechnenden Dissoziationsgrade zeigen eine vorzügliche Übereinstimmung, wie die folgende kleine Tabelle, die der Arbeit entnommen ist, lehrt:

Salz	Dissoz. aus Löslichkeit	Dissoz. aus Leitfähigkeit
TlCl	86.5	86.6
TlSCN	86.6	85.6
$TlBrO_3$	90.2	89.0

Dies schöne Resultat schafft zugleich eine Unsicherheit aus der Welt, die durch eine frühere Kontroverse zwischen Arrhenius und Noyes aufgetaucht war, nämlich über die Zuverlässigkeit der nach der einen resp. anderen Methode gefundenen Dissoziationsgrade, die sich nun also beide als gleichwertig ergeben.

Über die Abhängigkeit des Dissoziationszustandes einiger schwacher Säuren von der Temperatur hat Jahn (*Zeitschr. phys. Chem.* [1895] **16**, 72) Versuche von Schröder anstellen lassen, aus dessen Daten er zunächst findet, dafs die Dissoziationskoëffizienten der niederen Glieder der Fettsäurereihe von der Temperatur sehr wenig abhängig sind, mithin bei diesen die mit der Temperatur wachsende Leitfähigkeit durch Vermehrung der Ionenbeweglichkeit so gut wie ausschliefslich bewirkt wird. Die dem Temperaturkoëffizienten der Dissoziationskonstante bekanntlich proportionale Dissoziationswärme ist somit in diesen Fällen sehr klein, wie berechnet wird, und stimmt der Gröfsenordnung nach mit den früher von Arrhenius berechneten überein.

Goldstein (*Wied. Ann.* [1895] **54**, 371) hat die höchst interessante Entdeckung gemacht, dafs Kathodenstrahlen im Vakuum die meisten Alkalisalze derart verändern, dafs sie gewisse mehr und minder intensive Färbungen annehmen, die sich zum Teil längere Zeit selbst an der Luft erhalten. NaCl z. B. geht zuerst in eine braune Modifikation über, die bei intensiverer Bestrahlung dunkelblau wird. Über das Wesen dieser Veränderungen konstatierte der Verf. nur, dafs sie nicht von irgendwelchen Mitwirkungen von Verunreinigung herrühre und weist die Möglichkeit chemischer Veränderungen von der Hand, wie die Bildung eines Subhaloïdes, da beim Lösen in Wasser keinerlei Gasentwickelung zu beobachten sei.

Dagegen finden Wiedemann und Schmidt (*Wied. Ann.* [1895] **54**, 620), dafs derartig veränderte Salze im Wasser eine deutlich alkalische Reaktion hervorbringen, demnach eine, wenn auch geringe, Reduktion der Grund der Farbänderungen ist, also eine chemische Veränderung vorliegt. Immerhin ist es höchst merkwürdig, wie derartig geringe Änderungen der Zusammensetzung so intensive Farbänderungen hervorrufen können, und man wird unwillkürlich an die Beobachtungen von Carey Lea über die mannigfach gefärbten Silber-„photochloride" erinnert, die ja auch trotz der mannigfachsten Farben in ihrer Zusammensetzung kaum nachweisbar variieren (d. Ref.).

Der Le Blanc'schen Theorie der galvanischen Polarisation, die auf Grund spezieller Anschauungen, insbesondere einer Haftintensität der elektrischen Ladung an den Ionen, die verschiedenen Erscheinungen des Gebietes erklärt, stellen Jahn und Schönrock (*Zeitschr. phys. Chem.* [1895] **16**, 45) eine abweichende, möglichst allgemein gehaltene gegenüber, die auf rein thermodynamischer Grundlage, nur mit Benutzung der Gastheorie der festen und flüssigen Lösungen, die Erscheinungen der Polarisation zu entwickeln sucht. Es ergiebt

sich, dafs die experimentellen Ergebnisse LE BLANC's auch mit diesen theoretischen Entwickelungen in Einklang stehen und dafs die Frage, ob die Wasserzersetzung, welche der Strom in vielen Elektrolyten hervorruft, nach LE BLANC primär oder nach den Verf. sekundär ist, mit Hilfe der Polarisationswerte nicht entschieden werden könne.

Göttingen, 2. August 1895.

Analytische Chemie.

Kaliumbijodat, ein Urmafs von ausgedehntester Anwendbarkeit, von C. MENICKE. (*Chem. Ztg.* [1895] **19**, 2—7.)

Verf. empfiehlt das von C. v. THAN in die Mafsanalyse eingeführte und von E. MERCK in sehr reinem Zustande gelieferte Kaliumbijodat, KJO_3HJO_3, als Urmafs für die verschiedensten Titerflüssigkeiten. Die beiden Umsetzungsgleichungen:

1. $KHJ_2O_6 + 10KJ + 11HCl = 11KCl + 6H_2O + 6J_2$,

2. $6KHJ_2O_6 + 5KJ = 11KJO_3 + 3J_2 + 3H_2O$

gestatten einerseits aus dem Verhältnis der abgeschiedenen Jodmengen die Reinheit des Präparates zu prüfen, andererseits, wenn diese einmal festgestellt ist, auch unbekannte Jodlösungen festzustellen. Die Gleichung 1 vermittelt den Übergang zur Alkalimetrie, indem man die in einer Lösung vorhandene freie Säure durch die von derselben frei gemachten Jodmenge bestimmt. — Die durch schwefligsaures Natrium reduzierte Kaliumbijodatlösung kann statt Kochsalzlösungen zum Einstellen von Silberlösungen dienen. Endlich kann dieselbe Urtitersubstanz auch in der Alkalimetrie Verwendung finden, da Kaliumbijodat unter Zusatz von Phenophtaleïn mit Alkali titriert ebenso scharfe Werte giebt, wie das sonst zu diesem Zwecke vielfach angewandte Kaliumtetroxalat. *Rosenheim.*

Über Fehlerquellen in der Alkalimetrie, von P. DOBRENIER. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1895], 259—262.)

Verf. sucht im Gegensatz zu SCHEIDING (*Diese Zeitschr.* 8, 470) zu zeigen, dafs man eine Lauge, die einen relativ hohen Gehalt an Karbonat besitzt, bei Benutzung von Phenophtaleïn als Indikator auch als Normallauge anwenden kann und dafs man mit derselben auch direkte Titration von Säuren bei gewöhnlicher Temperatur ausführen darf. *Rosenheim.*

Verfahren zur Trennung des Kalkes von Strontian und Baryt, von M. J. DUPASQUIER. (*Bull. Soc. Chim.* **13**, 678.)

Das Verfahren beruht auf der Umsetzung des Calciumsulfates mit weinsaurem Alkali, und der Löslichkeit des gebildeten weinsauren Kalkes in verdünnten Mineralsäuren. Strontian und Baryumsulfat werden durch weinsaures Alkali in Gegenwart von Ammonsulfat nicht verändert. *E. Thiele.*

Über die Bestimmung von Ameisensäure durch Titration mit Kaliumpermanganat, von H. C. Jones. (*Amer. Chem. Journ.* 17, 539.)

Die mit Soda alkalisierte warme Lösung der Ameisensäure wurde mit überschüssiger Permanganatnormallösung versetzt, mit H_2SO_4 angesäuert, ein gemessenes Volum Oxalsäurelösung zugesetzt, und der Überschufs der letzteren mit Normalpermanganatlösung zurücktitriert. *E. Thiele.*

Darstellung der Thioessigsäure, deren Bedeutung für gerichtlich-chemische Untersuchungen, von R. Schiff. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1895] 28, 1204—1206.)

Verf. giebt einige Vorschriften zur Darstellung der von ihm (*Diese Zeitschr.* 8, 406) als Ersatz für Schwefelwasserstoff empfohlenen Thioessigsäure aus Phosphorpentasulfid und Eisessig und hebt ihre Bedeutung für gerichtliche Arsenprüfungen hervor, da sie, im Gegensatz zum Schwefelwasserstoffgas, stets arsenfrei sei und beim blofsen Kochen sogar Arsensäure quantitativ fälle. *Rosenheim.*

Über die Trennung der löslichen, verbindungsfähigen und hydraulischen Kieselsäure von der quarzartigen, von Wilhelm Michaelis. (*Chem. Ztg.* [1895] 19, 1422—1423.)

Verf. verwendet an Stelle der üblichen Sodalösung zur Trennung der Kieselsäure vom Quarz 10°/₀ige Natronlauge und verficht die Ansicht, dafs in dieser Konzentration die Lauge Quarz nicht löst. Die gegenteilige Behauptung glaubt er auf einen Irrtum zurückführen zu können, hervorgerufen dadurch, dafs staubfreier Quarz durchs Filter geht. *Rosenheim.*

Beitrag zur Salpetersäurebestimmung, von Richard Berger. (*Chem. Ztg.* [1895] 19, 15.)

Vereinfachte Methode der Phosphorsäurebestimmung mittelst Molybdänlösungen, von J. Hanamann. (*Chem. Ztg.* [1895] 19, 553.)

Verf. fällt die Phosphorsäure mit einer Lösung, die auf 100 g Molybdänsäure 1 l 10 $^0/_0$iges Ammoniak und $1^1/_2$ l Salpetersäure (D. 1.246) enthält, unter halbstündigem Umrühren in der Kälte. Der Niederschlag, der alle Phosphorsäure enthält, wird nach dem Auswaschen mit Ammoniaksalpeter und Salpetersäure schwach geglüht. Er nimmt dann eine rein schwarze Farbe an und enthält konstant 4.018 $^0/_0$ Phosphorsäure. Die Methode eignet sich zur Untersuchung hochgradiger und eisenreicher Phosphate und Ackererden. Die Resultate zeigen vorzügliche Übereinstimmung mit den üblichen Methoden. *Rosenheim.*

Über die quantitative Bestimmung kleiner Mengen von Arsen, von Ad. Carnot. (*Compt. rend.* 121, 20.)

Verf. fällt das Arsen als Sulfid, löst in heifsem Ammoniak und oxydiert bei Gegenwart von Silbernitrat durch Wasserstoffsuperoxyd zu Arsensäure. Nach Fällung des überschüssigen Silbernitrates mit Salzsäure und Abfiltrieren wird die Arsensäure durch Wismutnitrat gefällt und als Wismutarseniat auf gewogenem Filter bestimmt. *E. Thiele.*

Über Erscheinungen bei Fällung des Antimons aus Brechweinsteinlösungen, von J. H. Long. (*Chem. News* 72, 32, 43, 53.)

Beim Versetzen einer Lösung von Kaliumantimonyltartrat mit Alkalisulfaten, -chloriden, -nitraten oder -oxalaten entsteht selbst beim Erwärmen kein Niederschlag. Karbonate, Acetate, Phosphate, Borate, Thiosulfate, Sulfite,

Wolframate und einige andere Salze erzeugen in der Kälte keinen direkten Niederschlag; doch bildet sich ein solcher beim Stehen der Lösung und beim Erwärmen. Dieser Niederschlag besteht in fast allen Fällen aus Antimonhydroxyd und seine Menge hängt ab von der Zeit, Temperatur und Menge des zugefügten Salzes. Verf. führte in dieser Richtung eine Reihe von Versuchen aus, indem er die Menge des gebildeten Niederschlages bestimmte und zugleich in verschiedenen Fällen auch die optische Aktivität der betreffenden Lösungen untersuchte. Für die in den meisten Fällen anzunehmenden Zwischenstufen des chemischen Vorganges bei der Fällung werden verschiedene Formeln aufgestellt. *E. Thiele.*

Über die Schwefelbestimmung in Schwefelkiesen, von Alex. v. Asbóth. (*Chem. Ztg.* [1895] **19**, 598.)

Verf. prüft die Methoden zur Schwefelbestimmung von Frank Johnson (Oxydation mit Kaliumchlorat und Salpetersäure), Fresenius (Schmelzen mit Soda und Salpeter) und Hoehnel-Glaser (Oxydation mit Natriumsuperoxyd) und giebt insbesondere für technische Bestimmungen der letzteren den Vorzug. *Rosenheim.*

Zur Gehaltbestimmung der rauchenden Schwefelsäure, von G. Lunge. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1895], 221—222.)

Man bringt im allgemeinen bei der Gehaltbestimmung rauchender Schwefelsäure den jodometrisch ermittelten Schwefligsäuregehalt von der alkalimetrisch festgestellten Gesamtacidität in Abzug. Zu letzterem Zweck ist als Indikator Methylorange am geeignetsten, doch mufs dabei beachtet werden, dafs schweflige Säure diesem Indikator gegenüber den Farbenumschlag schon bei Bildung des sauren Salzes $NaHSO_3$ zeigt. *Rosenheim.*

Zur elektrolytischen Bestimmung des Mangans, von M. Gräger. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1895], 253—254.)

Der nach Angaben von Rüdorf elektrolytisch aus Mangansalzen gefällte und bei 60° getrocknete Niederschlag hat nicht, wie dieser annimmt, die Zusammensetzung $MnO_2 + H_2O$, sondern enthält, wie Verf. jodometrisch nachweist, nur 94.2—96.3 % des hierfür berechneten Sauerstoffes. *Rosenheim.*

Volumetrische Bestimmung von Chloroplatinaten: Bestimmung von Kalium, Ammoniak, Stickstoff und Platin, von L. L. de Koninck. (*Chem. Ztg.* [1895] **19**, 901—902.)

Verf. bestimmt den Gesamtchlorgehalt von Kalium- und Ammoniumplatinchlorid und ermöglicht so die genaue Bestimmung von Kalium, Ammoniak und Platin. Zu obigem Zweck fällt er in der Lösung der Doppelsalze mit Calciumformiat das Platin aus, neutralisiert mit Calciumkarbonat und bestimmt in der filtrierten Flüssigkeit den Chlorgehalt mit titrierter Silberlösung und Kaliumchromat. Die Resultate der Methode sind sehr genau. *Rosenheim.*

Angewandte Chemie.

Ein Vorlesungsversuch, von J. Volhard. (*Lieb. Ann.* **284**, 345—349.)

Apparatenanordnung zum Nachweis, dafs Luft durch Verbrennen eines festen Körpers in ihrem Gewicht zunimmt und dafs in den Verbrennungsprodukten der verbrannte Körper vorhanden ist. Im Original einzusehen. *Rosenheim.*

Untersuchungen von 8 Erden des Unteren Congo, von E. Stuyvaert. (*Bull. Acad. Belge* [1895] **30**, 67—77.)

Zur Mörtelanalyse, von C. Böttinger. (*Chem. Ztg.* [1895] **19**, 1044.)

Verf. macht den Versuch durch mechanische und chemische Analyse der Mörtel alter Bauten Schlüsse auf deren relatives Alter zu ziehen. *Rosenheim.*

Über Fabrikation der Salpetersäure, von P. E. Hallwell. (*Chem. Ztg.* [1895] **19**, 18.)

Verf. beschreibt einen neuerdings von Valentiner in die Technik eingeführten Destillationsapparat zur Darstellung von Salpetersäure unter vermindertem Druck. Der Apparat erfordert eine verhältnismäfsig niedere Destillationstemperatur und gestattet, die Gewinnung einer fast chemisch reinen Säure in beinahe quantitativer Ausbeute. *Rosenheim.*

Mitteilungen aus der analytischen Praxis, von H. Nissenson und B. Neumann. (*Chem. Ztg.* [1895] **19**, 1141—1143.)

Verf. teilt eine Anzahl verbesserter Methoden mit zur Analyse folgender Hüttenprodukte: Weichblei, Hartblei, Werkblei, Bleiglanz, Blei- und Kupferstein. Bezüglich der Einzelheiten mufs auf die Originalabhandlung verwiesen werden. *Rosenheim.*

Das Gas einer Quelle in Percholdsdorf bei Wien, von M. Bamberger. (*Chem. Ztg.* [1895] **19**, 1421.)

Untersuchung über eine Ausblühung an den Bauziegeln der Campanide von San Giorgio Maggiorie bei Venedig, von N. Witt und O. Ernst. (*Chem. Ind.* [1895] **18**, 53.)

Die Analyse des Produktes, dessen Entstehung Verf. auf die Einwirkung des Meerwassers auf das Mauerwerk zurückführen, ergaben, dafs im wesentlichen ein anderthalbfach kohlensaures Natron, als eine künstliche Trona, vorliege. *Rosenheim.*

Rückgewinnung von Silber aus silberhaltigen Lösungen, von W. Venator. (*Chem. Ztg.* [1895] **19**, 77—78.)

Aus den beim Goldscheiden entfallenden Lösungen fällt Verf. das Silber nach Neutralisation mit Chlorkalium. Das Chlorsilber wird in Kochsalzlösung mit Eisenblech in Gegenwart von Quecksilber reduziert und aus dem entstandenen Amalgam das Silber durch Abpressen oder Abbrennen gewonnen. *Rosenheim.*

Die synthetischen Methoden der Cyankaliumfabrikation, von N. Caro. (*Chem. Ind.* [1895] **18**, 244—246 und 287—293.)

Verf. unterzieht die Darstellungsmethoden des Cyankaliums 1. unter Anwendung von Ammoniak auf trockenem Wege, 2. unter Anwendung von atmosphärischem Stickstoff, 3. auf nassem Wege einer eingehenden kritischen Besprechung. *Rosenheim.*

Zusammensetzung und Verhalten von Dachschiefer, von C. Böttinger. (*Chem. Ztg.* [1895] **19**, 1144.)

Erfahrungen über den Plattenthurm Lunge-Rohrmann in der Schwefelsäurefabrikation, von P. W. Hofmann. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1895], 407.)

Über Flufssäure, von Heräus. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1895], 434.)

Verf. teilt mit, dafs längere Zeit in Hartgummiflaschen aufbewahrte Flufssäure einen Verdampfungsrückstand zeigt. C. Friedheim führt denselben auf die dem Hartgummi beigemischten mineralischen Bestandteile zurück. *Rosenheim.*

Über die Bedeutung des Calciumplumbats für die Erzeugung von Glas, von Georg Kassner. (*Östr. Chem.- u. Techn.-Ztg.* [1895] **13**, No. 13.)

Die Karbide und das Acetylen vom technischen Standpunkt betrachtet, von T. L. Willson und J. J. Suckert. (*Mon. scient.* [4] **9**, 567.)

Einem kurzen historischen Überblick über die Darstellung der Karbide folgt eine eingehende Beschreibung des von T. L. Willson mit Hilfe des elektrischen Ofens dargestellten Calciumkarbides. Das Calciumkarbid, CaC_2, bildet eine braunschwarze Masse mit metallischem blauen oder braunen Bruch. Spez. Gew. 2.262. In trockener Luft ist es geruchlos und bleibt unverändert. Bis zur Weifsglut erhitzt, bedeckt es sich nur oberflächlich mit einer Schicht von Kalk. Mit Wasser, Wasserdampf und Schnee bei $-24°$ zersetzt es sich sehr leicht unter Bildung von Acetylen. Bei hoher Temperatur wirkt Wasserdampf nicht ein. Alkohol und Ammoniakgas lassen sich leicht mit Calciumkarbid trocknen. In Chlorwasserstoffatmosphäre zersetzt es sich bei Rotglut unter Bildung von Kohle und geringer Menge eines gelben, ätherlöslichen Körpers. Gegen Benzol, Phenol, Anilin und verschiedene andere organische Körper ist es beständig. — Auf die von den Verf. gegebene ausführliche Beschreibung der Eigenschaften des Acetylens und seiner technischen Verwendbarkeit sei hier nur kurz hingewiesen. Verf. glauben, dafs das Calciumkarbid zu einem Preise von 5 Dollars pro Tonne wird dargestellt werden können. Jetzt beträgt der Preis 7 Dollars pro Tonne. *E. Thiele.*

Über die Beziehungen zwischen Schmelzbarkeit und Zusammensetzung der Steinkohlenaschen, von E. Prost. (*Mon. scient.* [4] **9**, 560.)

Verf. giebt die Analysenresultate von 23 verschiedenen Proben von Steinkohlenaschen. Ihrer Schmelzbarkeit nach werden sie in vier Klassen geteilt: 1. Aschen, schmelzbar bei ca. 1160°; 2. solche, bei ca. 1350° schmelzbar; 3. solche, bei 1450—1500° schmelzbar; 4. Aschen, die bei letzterer Temperatur noch nicht schmelzen. Die Aschen bestehen aus verschiedenen Silikaten. Hauptsächlich enthalten sie Aluminium, daneben Eisen, Kalk, Magnesium und Alkalien. Die Schmelzbarkeit hängt ab von dem verhältnismäfsigen Gehalt an Nickelsäure und Thonerde. Am wenigsten schmelzbar waren Aschen, die bei 32—34°/₀ Al_2O_3, 46—50°/₀ SiO_2 enthielten. Ein Wechsel des Gehaltes der anderen Oxyde zeigte einen bedeutend geringeren Einflufs auf die Schmelzbarkeit der Aschen. *E. Thiele.*

E. H. Saniter's Entschweflungs-Verfahren. (*Stahl und Eisen* [1895] **15**, 616.)

Das Verfahren Saniter's (Deutsches Reichspatent 73782) zur Entschwefelung von Eisen und Stahl will bekanntlich diesen Zweck dadurch erreichen, dafs das schwefelhaltige Eisen mit einem Gemenge von Chlorcalcium und Ätz-

kalk bei hoher Temperatur in Berührung gebracht wird. Es werden die Resultate von Versuchen mitgeteilt, welche unter Benutzung des genannten Verfahrens auf der Gufsstahlfabrik von FRIEDR. KRUPP in Essen erzielt wurden. Die angeführten Analysen zeigen, dafs in der That eine ziemlich weitgehende Entschwefelung erzielt werden kann, indem z. B. der Schwefelgehalt betrug

vor	nach
der Behandlung	mit Calciumoxychlorid
0.1 %	0.03 %
0.12%	0.023%
0.27%	0.020%
0.40%	0.040%.

Indes scheint der vor dem Ausgießen des geschmolzenen Metalles stattfindende Ferromangan- bezw. Ferrosiliciumzusatz häufig wieder eine Erhöhung des Schwefelgehaltes herbeizuführen, dessen exakte Ermittelung übrigens auch mit gewissen, durch die wechselnde chemische Konstitution des Metalles bedingten Schwierigkeiten verbunden sein dürfte. *Heusler.*

Über den Einflufs einiger Platinmetalle auf die Richtigkeit der bei den Gold-Inquartationsproben erzielbaren Resultate, von E. PRIWOZNIK. (*Östr. Zeitschr. Berg-Hüttenw.* [1895] **43**, 272.)

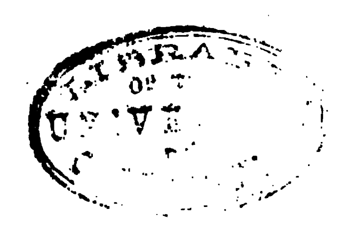
Wenn man, wie üblich, den Goldgehalt von Edelmetalllegierungen durch Auskochen mit Salpetersäure bestimmt, so thut ein Gehalt an Platin der Richtigkeit der Analyse keinen Eintrag, so lange er 2% nicht wesentlich übersteigt. Ist das letztere der Fall, so wird der Goldgehalt zu hoch gefunden, weil das Platin zum Teil ungelöst bleibt. Bei der Auflösung von platinhaltigem Silber in Salpetersäure hat Verf. die Bildung Silberplatinnitrit, $Ag_2Pt(NO_2)_4$, beobachtet. Ist Palladium zugegen, so ist die salpetersaure Lösung tief reingelb bis rotbraun gefärbt, der Goldgehalt wird infolge der Löslichkeit des Palladiums in Salpetersäure richtig gefunden. *Heusler.*

Über die Bestimmung des Aluminiums in Phosphaten, von HENRI LASNE. (*Compt. rend.* 121, 63.)

Die Substanz wird in der üblichen Weise von Kieselsäure befreit und die Lösung bei Gegenwart von überschüssiger Phosphorsäure mit reinem Ätznatron behandelt, wobei nur Aluminium in Lösung bleibt, welches aus der abfiltrierten Lösung durch Ammoniumphosphat unter Zufügung von etwas Ammoniumacetat und Neutralisation mit Ammoniak gefällt wird. *E. Thiele.*

Notizen zur Methode der Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL, von O. KELLNER, O. BÖTTCHER und G. DIESSELHORST. (*Chem. Ztg.* [1895] **19**, 35—36.)

Verf. benützen zur Stickstoffbestimmung für landwirtschaftliche Zwecke ein Gemisch von konz. Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid, das mit etwas Quecksilber versetzt wird. Zur Austreibung des Ammoniaks bedienen sie sich der Natronlauge unter Zusatz von Zinkstaub. *Rosenheim.*



Eine Atomgewichtsbestimmung des Kobalts.

Von

Walther Hempel und Hermann Thiele.

Mit 3 Figuren im Text und 4 Tafeln.

(Diese Arbeit wurde als Inauguraldissertation an der Universität Basel benutzt und am 1. Dezember 1894 beendet.)

Die eigentümliche Stellung des Nickels und Kobalts in der periodischen Reihe hat seit langer Zeit Anlafs zu ausführlichen Diskussionen über die Atomgewichte der beiden Körper gegeben. Krüss hat sogar den elementaren Charakter derselben in Frage gestellt. Diese Ansicht ist durch die Arbeit von Krüss und Schmitt[1] für das Nickel und durch die von Remmler[2] für das Kobalt gestützt worden.

Letztere Arbeit bildete den Ausgangspunkt für die vorliegende. Remmler hatte mit Brom versetztes Kobaltchlorür durch Kalilauge gefällt und das erhaltene Kobaltihydroxyd partiell durch Ammoniaklösungen verschiedener Konzentration gelöst. Aus den erhaltenen 25 Auszügen hat er reines Kobalt dargestellt und dieses einzeln zu den Atomgewichtsbestimmungen benutzt. Die einzelnen Fraktionen ergaben verschiedene Atomgewichte.

Merkwürdigerweise fällt oder steigt das Atomgewicht nicht stetig, sondern schwankt herauf und herunter.

Diese Thatsache ist von ihm in der Weise interpretiert worden, dafs verschiedene Mengen eines unbekannten Elementes in den einzelnen Fraktionen enthalten seien. Es hat dadurch die von Krüss ausgesprochene Behauptung der Existenz eines dritten, noch unbekannten Elements eine starke Stütze erhalten. Bestätigt sich Remmlers Beobachtung, so ist ohne weiteres klar, dafs alle frühern Atomgewichtsbestimmungen des Nickels und des Kobalts fehlerhaft sein müssen.

---

[1] *Diese Zeitschr.* 2, 234.

[2] *Diese Zeitschr.* 2, 221.

Die von Remmler benutzte Methode der Fraktionierung hatte einerseits das Mifsliche, dafs nur geringe Mengen Kobalt bei den einzelnen Auszügen mit Ammoniak enthalten wurden, und dafs ferner diese geringen Mengen durch die angewandte grofse Menge des Extraktionsmittels (10 l Ammoniaklösung gegenüber 1—2 g erhaltenen Co) voraussichtlich stark verunreinigt waren.

Wir haben es darum für die theoretische Chemie für bedeutsam gehalten, zu untersuchen, ob die Remmler'schen Beobachtungen durch neue Versuche bestätigt werden können.

Aus den oben angeführten Gründen wurde in anderer, weiter unten angeführten Weise fraktioniert. Auch die Methode der Reinigung wurde etwas abgeändert.

Darstellung der Fractionen.

In einem Schwefelsäureballon wurden 3 Kilo Cobaltum chloratum (Gehe) in destilliertem Wasser gelöst und die mechanischen Unreinigkeiten durch Filtrieren entfernt. Alsdann wurde das Kobalt mit einer Lösung von Kal. hydr. pur. des Handels gefällt. Die Fällung geschah in Fraktionen. Die Lösung von Kalihydrat war so berechnet, dafs in 30 Fraktionen alles gefällt sein mufste. Die Fällung wurde so ausgeführt, dafs man in die durch einen heftigen Luftstrom in lebhafter Bewegung gehaltene Kobaltlösung die Kalilösung tropfenweis einfliefsen liefs, so dafs eine Fällung 2—3 Stunden dauerte. Es war dadurch die Gewifsheit gegeben, dafs nicht durch ungenügende Mischung der Flüssigkeitsmassen eine ungenügende Fraktionierung stattfand. Alsdann wurde der Inhalt des Schwefelsäureballons durch eine Filterpresse gegeben, die so konstruiert war, dafs die Kobaltlösung nnr mit Papier, Porzellan und Gummi in Berührung kam. Der Niederschlag wurde noch mit einem Liter destillierten Wassers ausgewaschen und dieses Waschwasser zum Filtrat gegeben. Dann wurden noch ca. 20 l destilliertes Wasser nachgeschickt. Der Niederschlag wurde darauf in hohe Cylinder gethan, diese mit destilliertem Wasser aufgefüllt, der Niederschlag durch einen heftigen Luftstrom etwa eine halbe Stunde aufgerührt, nach dem Absetzen die klare Flüssigkeit abgehebert und diese Operation fünfmal wiederholt. Der durch ein gewöhnlichen Filter abfiltrierte Niederschlag wurde bei ca. 100° getrocknet und so aufgehoben.

Diese umständlichen Operationen wurden für jede Fraktion wiederhoft. Wegen der unumgänglich notwendigen Zeit für das Ab-

setzen des Niederschlags hat das Fraktionieren allein eine angestrengte Arbeit von mehreren Monaten in Anspruch genommen.

Es ist aber wohl auch unzweifelhaft, dafs wenn eine Trennung eines etwa vorhandenen Elementes mit unbekannten Eigenschaften durch Fraktionierung möglich ist, es durch die oben beschriebene Weise gelingen mufs, dasselbe abzuscheiden oder in einzelnen Fraktionen anzureichern.

Anstatt der theoretisch verlangten 30 Fraktionen wurden infolge der unvermeidlichen Verluste und der Bildung basischer Salze nur 22 Fraktionen erhalten.

Zunächst hat man versucht, die einzelnen Fraktionen nach der von Zimmermann durchgearbeiteten Methode der Molekulargewichtsbestimmung, die auch von Remmler benutzt wurde, auf das Verhältnis des Verbindungsgewichtes des Kobalts zu dem des Sauerstoffs, zu untersuchen.

Im Laufe der Untersuchung, die später ausführlich beschrieben werden soll, erkannten wir, dafs es uns vollständig unmöglich war, trotz der gröfsten Sorgfalt, derartig übereinstimmende Resultate zu erhalten, wie sie in der Remmler'schen Arbeit angegeben sind, so dafs wir zu der Überzeugung gelangten, dafs die Fehlergrenzen der Methode viel gröfser sind, als die Verschiedenheiten des Atomgewichts der einzelnen Remmler'schen Bestimmungen.

Es ist das der Grund gewesen, warum wir versucht haben, eine scharfe Methode der Atomgewichtsbestimmung für das Kobalt auszuarbeiten, und nachdem dies gelungen war, schliefslich ganz aufgegeben haben, die einzelnen Fraktionen alle zu untersuchen, weil der Nachweis der möglichen Fehler der Remmler'schen Bestimmungen, die aus denselben gezogenen Schlufsfolgerungen zum mindesten arg erschüttert.

A. Atomgewichtsbestimmung nach der Oxydulmethode.

I. Gewinnung des reinen Metalls.

Jede Fraktion wurde:

1) mit Schwefelwasserstoff gefällt, zur Befreiung von den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe;
2) 2mal mit salpetrigsaurem Kali gefällt, zur vollständigen Trennung von Nickel;

3) mit Ammoniak gefällt zur Entfernung von Thonerde, Eisenoxyd und Kieselsäure;
4) 2mal mit Schwefelammon gefällt, und mit Salzsäure ausgewaschen, um vollständige Trennung von den Alkalien zu erreichen und etwaige Spuren von Eisen, Zink (Mangan) zu entfernen;

das durch das Abrösten des Schwefels erhaltene Oxyduloxyd nach dem Reduzieren

5) 3 mal mit Wasser abgekocht, um (durch die Reduktion etwas zugänglich gewordene) Spuren von Alkalien zu entfernen,

nach dem Lösen in Salpetersäure

6) durch Filtration von etwaigen Spuren Kieselsäure getrennt.

a) Detailbeschreibung der Gewinnung des reinen Metalls.

Obgleich die Fraktionierung an sich grofse Quantitäten von Nickel und andern Metallen ausschlofs, wurde trotzdem das Material in sorgfältigster Weise den Methoden unterworfen, welche die Abwesenheit fremder Metalle garantieren.

Von einer der erhaltenen Fraktionen wurden 7—10 g abgewogen, dieselben in 10—15 ccm konz. Salzsäuse gelöst, die Lösung verdünnt, das entstandene Chlor durch Kochen verjagt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der geringe Niederschlag von den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe, zumeist aus Kupfer bestehend, wurde abfiltriert und in dem Filtrat der Schwefelwasserstoff vollständig verjagt. Alsdann wurde das Kobalt mit salpetrigsaurem Kali gefällt. Hierzu wurde zu der Lösung 20 ccm 50 $^0/_0$ige Kaliumacetatlösung, dann 50 ccm konz. Essigsäure und 100 g salpetrigsaures Kali (in wenig Wasser gelöst und filtriert) gegeben.

Alles wurde alsdann mehrere Stunden auf dem Wasserbade digeriert. Beim zweiten Male Fällen wurde der Niederschlag in 50 ccm konz. Salzsäure gelöst, 80 ccm (50 $^0/_0$ige) Kaliumacetatlösung und 30 ccm konz. Essigsäure hinzugegeben. Die Kaliumnitritmenge blieb natürlich dieselbe.

Die angeführten Verhältnisse wurden gewählt, um sicher alle freie Salzsäure zu binden, und um das Kobalt mit einem genügend grofsen Überschusse an Nitrit aus stark saurer Lösung zu fällen.

Die Trennung vom Nickel war schon bei der ersten Fällung sehr vollkommen, so dafs fast nie eine Spur im Filtrat der zweiten nachzuweisen war.

Nach dem Digerieren wurde abfiltriert, gründlich ausgewaschen (bis das Filtrat durch Schwefelammon nicht mehr gefärbt wurde) und der Niederschlag mit 50 ccm konz. Salzsäure aufgenommen, durch Kochen das Nitrit zerstört, 30 g Chlorammon zugegeben und mit Ammoniak in geringen Überschusse gefällt. Zu der in einer Platinschale filtrierten Lösung setzte man 20 ccm einer sehr konz. Schwefelammonlösung und wusch gut mit geringe Mengen Schwefelammon haltendem Wasser aus, bis ein durchgelaufener Tropfen auf dem Platinblech keinen Rückstand mehr liefs. Der Niederschlag wurde in einer Porzellanschale mittels Königswasser gelöst und die Lösung zur Trockne gedampft. Nach abermaligem Lösen im Wasser wurde der abgeschiedene Schwefel abfiltriert und das Kobalt in einer Platinschale nochmals mit Schwefelammon gefällt. Der ausgewaschene Niederschlag wurde in die Platinschale zurückgegeben und mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen, bis keine Spur von Eisenreaktion mehr zu bemerken war. Dann wurde der Niederschlag getrocknet und im Hempelschen Ofen der Schwefel abgeröstet. Hierzu waren ca. 10 Stunden nötig. Das gebildete Oxyduloxyd wurde im reinen Wasserstoffstrom reduziert. Nach der Reduktion prüfte man in einem Teile des Metalles, nach dem Lösen in Salpetersäure mit Chlorbaryum, ob der Schwefel vollständig abgeröstet worden sei; dies war immer der Fall. Das metallische Kobalt wurde in einer Platinschale dreimal mit frisch destilliertem Wasser ausgekocht, und nach dem Dekantieren in einer Platinschale in ganz wenig, sehr reiner Salpetersäure gelöst, eingedampft, mit wenig frisch destilliertem Wasser aufgenommen und durch ein Filter mit 0.00007 g Asche mittels eines Platintrichters in eine kleine Platinschale filtriert, die Lösung eingedampft und das Nitrat vorsichtig zersetzt. Während des Eindampfens und Zersetzens war die Platinschale durch ein darüber gelegtes Platinblech vor Staub geschützt. Das erhaltene Kobaltoxyduloxyd wurde zur Analyse verwandt.

Der Versuch, das Kobalt elektrolytisch abzuscheiden, wurde wieder aufgegeben, da das aus oxalsaurem Kobalt abgeschiedene Metall dem Aussehen nach nicht die genügende Garantie für Reinheit zu bieten schien, und aufserdem das oxalsaure Ammon nur schwierig absolut eisenfrei zu erhalten war. Auch das, aus ammoniakalischer Lösung, aus einem Überschufs von schwefelsaurem Ammon abgeschiedene Metall zeigte oft dunkel gefärbte Schlieren. Der Grund hierfür wurde erst viel später erkannt.

Das bei den Bestimmungen erhaltene Metall wurde wiederholt sorgfältig auf Verunreinigungen geprüft, ohne dafs sich irgend welche Verunreinigung darin nachweisen liefs.

b) Prüfung der Reagentien.

Kaliumnitrit: Dies wurde frei von den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe und frei von Calcium, Strontium und Baryum befunden. Die Abwesenheit dieser Körper ist bedeutungsvoll, weil nach Küntzel und O. L. Erdmann bei Gegenwart derselben salpetrigsaurer Nickeloxydulkalikalk etc. gefällt wird. Dagegen waren geringe Mengen von Eisen darin nachzuweisen.

Kaliumacetat: Dies verhielt sich wie das Kaliumnitrit.

Chlorammonium: Das Chlorammon wurde aus sublimiertem Salmiak durch Fällen mit Ammoniak und Umkrystallisieren gewonnen. Es liefs beim Erhitzen auf dem Platinblech einen sehr geringen Rückstand. Die Reaktion mit Rhodankalium war an der Grenze der Wahrnehmbarkeit.

Schwefelammonium: Dies war trotz aller Sorgfalt nicht ganz rein zu erhalten.

Die Analyse (Eindampfen von 100 ccm) ergab:

Rückstand unlöslich in Salzsäure	0.0009 %
Rückstand löslich in Salzsäure .	0.0052 „
Verlust	0.0004 „
Gesamtrückstand	0.0065 %.

Salpetersäure: 60 ccm der reinen käuflichen Salpetersäure gaben einen Rückstand von 0.0013 g entsprechend: 0.0015 %. Um diesen zu verringern, wurde die Säure (aus einem Glaskolben mit aufgeschliffenem Glashelm) durch ein Platinrohr destilliert. 140 g dieser gereinigten Salpetersäure liefsen eingedampft 0.00041 g Rückstand, entsprechend: 0.0003 %.

Destilliertes Wasser: Es zeigte sich, dafs das im Laboratorium vorhandene destillierte Wasser den Anforderungen, die man mit Recht an dasselbe stellen mufs, wenn es zu Atomgewichtsbestimmungen benutzt werden soll, nicht genügte. Das Wasser der Dresdner Wasserleitung ist, soweit seine Verwendung für häusliche und technische Zwecke in Frage kommt, als ein sehr reines anzusehen, wie folgende Analyse lehrt:

In einem Liter sind enthalten:

Verdampfungsrückstand . .	0.1172 %
SO_3	0.0141 „
Cl	0.0081 „
N_2O_5	0.0069 „
N_2O_3	—
CO_2	0.0120 „
SiO_2	0.0116 „
CaO	0.0273 „
MgO	0.0081 „
NH_3	—
Organische Substanz . . .	0.0012 „
CO_2 frei und halb gebunden	20.6 ccm.

Dieses Wasser wurde aus einem grofsen Glasballon von ca. 50 l Inhalt teils über Natronlauge, teils über Schwefelsäure oder übermangansaurem Kali destilliert. Das Rohr des Kühlers bestand aus bestem böhmischen, schwerschmelzbaren Glase von Kavalier in Böhmen. Die Versuche lehrten, dafs trotz der gröfsten Sorgfalt, ja auch durch Fraktionieren, es unmöglich war, wirklich chemisch reines Wasser herzustellen, indem entweder äufserst geringe Mengen von Salzsäure oder von Ammoniak mit Silbernitrat bezw. Nessler'schen Reagenz stets nachgewiesen werden konnten. Ebensowenig kam man zum Ziele mittels eines eigens zu diesem Zwecke hergestellten verzinnten kupfernen Apparates mit zinnerner Kühlschlange. Schliefslich lehrte nach vielen vergeblichen Versuchen ein glücklicher Zufall, dafs zu Zeiten die im Laboratorium befindliche Einrichtung zur Gewinnung des destillierten Wassers zu Atomgewichtsbestimmungen genügend reines Wasser gab.

Im anorganischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden dient ein grofser Dampfkessel von 13 qm Heizfläche zur Verdampfung des Wasserleitungswassers. Der Dampf geht durch lange und weite Eisenröhren in einen kupfernen verzinnten Hohlkörper von etwa $^1/_3$ cbm Inhalt, wodurch er in vollständigster Weise von allen mitgerissenen Wasserteilchen befreit wird, und wird hierauf in einen mit starkem Zinnmantel im Inneren ausgekleideten Bleirohre kondensiert und in einem grofsen Schwefelsäureballon aus grünem Glase aufgefangen. Der Dampfkessel dient gleichzeitig zur Heizung des Gebäudes. Das in den umfangreichen Heizkörpern des Laboratoriums kondensierte Wasser läuft zurück in ein grofses, 2 cbm fassendes, eisernes Reservoir und wird mittels Dampfpumpe oder Injektors zurück in den Dampfkessel getrieben. Es zeigte sich,

dafs, obgleich (wie oben erwähnt) das Wasser im allgemeinen beim Verlassen des Destillationsapparates nicht als chemisch rein anzusehen ist, es doch zu Zeiten von so hohem Grade der Reinheit war, dafs weder Silbernitrat noch NESSLER'sches Reagenz die geringste Spur von Verunreinigungen andeuteten.

Der Grund für diese merkwürdige Erscheinung ist darin zu suchen, dafs unter Anwendung des Injektors, der das kondensierte Wasser immer wieder in den Kessel zurücktrieb, das Wasser sich in hohem Grade von selbst reinigte, indem es immer in dem Apparate zirkulierte, vorausgesetzt nur, dafs man vermied, neue Verunreinigungen in den Kessel hineinzubringen.

Die oben beschriebene Einrichtung vor der Kühlschlange scheidet etwa mitgerissenes Wasser sicher ab, wenn man nur dafür Sorge trägt, dafs der Dampfstrom zum Kondensationsapparat ganz schwach ist. Die Eisenmasse des Kessels und der Röhren bindet etwa frei werdende Salzsäure, die aus den im Leitungswasser vorkommenden Magnesiasalzen abgespaltet werden kann.

Nachdem man diese Erkenntnis erlangt hatte, wurde schliefslich in einfachster Weise aufserordentlich reines Wasser erhalten, indem man nur sorgfältig abwartete, bis die Destillationsvorrichtung reines Wasser gab. Es wurde dann eine Flasche von etwa 10 l Inhalt damit gefüllt und dasselbe nach Bedarf verwendet. Die Flasche war aus grünem Glase und war seit mehr als zehn Jahren im Laboratorium benutzt worden, so dafs eine oberflächliche Auslaugung (wie sie nach KOHLRAUSCH und HEYDWEILLER[1] stattfindet) in hohem Grade erreicht sein müfste.

Bei den Versuchen, bei denen ein Rückstand des verdampfenden Wassers Fehler hervorrufen konnte, wurde frischdestilliertes Wasser oder wenigstens Wasser, das nur kurze Zeit aufgehoben worden war, verwandt.

II. Die benutzten Gefäfse.

Soweit irgend angängig, wurden für Lösungen nur Gefäfse aus Platin benutzt. Wo die Entwickelung von freiem Chlor etc. dies verbot, wurden, insoweit gereinigte Verbindungen in Frage kamen, Porzellanschalen der Meifsner Porzellanmanufaktur oder Resistenzgläser von KÄHLER und MARTINI verwendet. Glücklicherweise erlaubten die bei den oben beschriebenen Reinigungsmethoden ange-

[1] *Wied. Ann.* 53, 209.

wandten Reagentien die ausschliefsliche Verwendung von Platin bei den Operationen, die nach der Trennung von Nickel noch auszuführen waren.

Bei dem weiter hinten beschriebenen elektrolytischen Trennungsverfahren konnte man nach Elektrolyse immer in Platinapparaten arbeiten. Aber auch schon vorher versuchte man die Löslichkeit des Glases durch schwaches Ansäuern zu verringern.

Um zum mindesten eine Kontrolle über die erlangbare Genauigkeit zu haben, wurden die unvermeidlichen Fehler wenigstens annäherungsweise zu bestimmen gesucht.

III. Die Wage.

Die benutzte Wage war von Bekel in Hamburg konstruiert und gab bei der Prüfung folgende Resultate:

Konstanz des Nullpunktes		Belastung: 10 g
Nullpunkt	d	$d^2 . 100^{-}$
10.51	±0.00	+0.00
10.50	−0.01	+0.01
10.53	+0.02	+0.04
10.55	+0.04	+0.16
10.57	+0.06	+0.36
10.50	−0.01	+0.01
10.48	−0.03	+0.09
10.49	−0.02	+0.04
10.47	−0.04	+0.16
10.47	−0.04	+0.16
Mittel 10.51	[−0.03]	0.0103 = Σd^2.

d = Differenz zwischen Mittelwert und Einzelbeobachtung.

Daraus berechnet sich:

$$\text{Mittlerer Fehler der Ruhelage} = \sqrt{\frac{\Sigma d^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.0103}{9}} = \pm 0.034$$

$$\text{Wahrscheinlicher Fehler der Ruhelage} = \pm 0.023$$

n = Anzahl der Beobachtungen.

Empfindlichkeit.

1 mg gab eine Verschiebung des Nullpunktes um 4.55 Teilstriche. (Belastung: 10 g.)

Es beträgt also der

$$\text{mittlere Wägefehler: } \pm \frac{0.034}{4.55} = \pm 0.008 \text{ mg},$$

$$\text{wahrscheinliche Wägefehler: } \pm \frac{0.023}{4.55} = \pm 0.005 \text{ mg}.$$

Diese Zahlen lehren, dafs die benutzte Wage eine aufserordentliche Konstanz des Nullpunktes und genügende Empfindlichkeit besitzt und in jeder Beziehung den an sie zu stellenden Anforderungen voll entspricht.

IV. Der Gewichtsatz.

Der eigens zu diesem Zwecke bei der Firma Verbeck in Dresden bestellte Gewichtsatz wurde zweimal nach derselben Methode (Verschiebung des Nullpunktes bei Doppelwägung) auf seine Fehler untersucht.

Es zeigte sich, dafs der Fehler der Gewichtsstücke von 10 g abwärts (welche ausschliefslich benutzt wurden) nur zweimal den Wert 0.02 mg erreichte, also gegenüber den anderen unvermeidlichen Fehlern nicht in Betracht kommt.

Die Kontrolle wurde auf einer Wage von Verbeck in Dresden ausgeführt.

Die Vorzüglichkeit der zur Kontrolle benutzten Wage zeigte sich darin, dafs die Abweichungen der beiden (ganz unabhängig von einander und an verschiedenen Tagen ausgeführten) Bestimmungen von dem Mittelwerte für die Gewichtsstücke von 10 g abwärts nur zweimal ± 0.008 mg überschritten und nur einmal den Wert ± 0.013 mg erreichten.[1]

V. Konstanz des Tiegelgewichtes.

Es stellte sich vor allem heraus, dafs das Gewicht eines Meifsner Porzellantiegels (Rosetiegel) beträchtlich beim mehrmaligen Glühen abnahm. Doch zeigte sich, dafs die Abnahme bei jedem Glühen geringer wurde, so dafs nach etwa siebenstündigem Glühen die Differenz unter 0.1 mg betrug. Deshalb wurden alle Tiegel, ehe sie in Benutzung genommen wurden, 7 Stunden lang im heftigsten Gebläsefeuer geglüht. Da es aber immerhin möglich war, dafs beim Glühen im Wasserstoffstrome die Differenzen noch gröfser seien, bezw. dafs der Tiegel beim Glühen im Wasserstoff an Gewicht verliere, wurden folgende Versuche vorgenommen.

Gewicht des Tiegels:

(7^h in Luft geglüht) 10.61479 g,
(2^h im H_2-Strom „) 10.61484 g (nach 45^h gewogen),
(2^h „ „ „ „) 10.61428 g (nach 35^m gewogen),
10.61471 g (nach 24^h gewogen).

[1] Details siehe: Thiele, *Die Atomgewichtsbestimmung des Kobalts.* Inaug.-Diss. Basel 1895.

Der Tiegel hatte also bei dem mehrmaligen Glühen noch nicht ganz 0.1 mg abgenommen. Diese Wägungen wurden noch auf einer anderen Wage ausgeführt, als die, deren Untersuchung oben mitgeteilt wurde; diese gab die Bruchteile eines Zehntelmilligramms nicht ganz sicher. Besonders interessant war es, zu konstatieren, dafs die gewöhnlich für chemische Arbeiten zum Temperaturausgleich als genügend angenommene Zeit von einer halben Stunde bei weitem nicht genügte. Der Tiegel war zuerst im Wasserstoffstrom abgekühlt worden und dann, noch handwarm, in den Exsiccator gesetzt worden.

Noch besser zeigt sich der erwähnte Umstand bei folgendem Versuch:

Tiegel mit Co 30^m im H_2-Strom geglüht 11.5148 g (nach 25^m gewogen),
11.5152 g (nach 18^h gewogen),
30^m im H_2-Strom geglüht 11.5150 g (nach 2^h gewogen),
11.5152 g (nach 48^h gewogen).

Dieser Versuch zeigt, dafs nicht einmal der Ausgleich in 2 Stunden vollendet ist. Versuchswägungen zeigten, dafs im allgemeinen 20 Stunden erforderlich sind, um jede nachträgliche Veränderung auszuschliefsen.

Beim Glühen in Luft zeigte sich die nachträgliche Gewichtszunahme bei weitem geringer, und beim Glühen in Kohlensäure war sie manchmal fast unmerklich, manchmal aber auch ziemlich beträchtlich, wie folgender Versuch zeigt:

Tiegel mit CoO im CO_2-Strom geglüht 12.0840 g (nach 20^m gewogen),
12.0840 g (nach 45^m gewogen),
12.0843 g (nach 20^h gewogen).

Aus diesen Versuchen ergiebt sich die Notwendigkeit mit dem endgültigen Wägen mindestens 20 Stunden zu warten, wodurch aber die Gesammtdauer des Einzelversuches ziemlich bedeutend erhöht wird.[1]

VIa. Darstellung der Kohlensäure.

Die Kohlensäure wurde dargestellt aus Marmor und verdünnter reiner Salzsäure, dann mit doppeltkohlensaurem Natron gewaschen, durch Schwefelsäure getrocknet, in einem glühenden, mit hirsekorngrofsen Kupferstücken dicht beschicktem Rohre von Sauerstoff be-

[1] Es liegt nahe, die Zunahme des Tiegelgewichtes durch die wechselnde Dichte der Luft des Wägungsraumes zu erklären zu versuchen. Aufser der Gröfse des Betrages spricht aber der S. 86 angegebene Versuch dagegen, dies als zureichenden Grund anzunehmen.

freit und dann durch Chlorkalium und Phosphorsäureanhydrid[1] vollständig getrocknet.

VIb. Darstellung des Wasserstoffes.

Der Wasserstoff wurde aus reinstem Zink des Handels (Zinc. gran. puriss. Gehe)[2] und chemisch reiner verdünnter Schwefelsäure entwickelt, mit Kalilauge, Silbernitrat, Schwefelsäure gewaschen, in einem glühenden Rohr mit Kupfer von jeder Spur Sauerstoff befreit und dann mit Ätzkali, Chlorcalcium und Phosphorsäureanhydrid[2] getrocknet.

Da das Zink wegen seiner Reinheit nur langsam Wasserstoff entwickelte, wurde es entweder vorher verplatiniert, oder der Schwefelsäure eine geringe Menge salpetersäurefreies Platinchlorid zugesetzt.

Die Apparate waren unter möglichster Vermeidung von Verbindungsstellen zusammengesetzt. Wo solche nötig und Schliffe unpraktisch erschienen, wurden sie mit der Vorsicht des möglichst dichten Aneinanderstofsens von Glas an Glas, durch starkwandigen Kautschukschlauch ausgeführt und zum Überflufs durch Drahtligaturen gesichert.

VII. Ausführung der Methode.

Das erhaltene Kobaltoxyduloxyd wurde in einen (7 Stunden lang über dem Gebläse geglühten und nach frühestens 24 Stunden gewogenen) Tiegel geschüttet und über dem Gebläse erst im langsamen und dann im heftigen Kohlensäurestrom geglüht und erkalten gelassen. Nach einer Stunde wurde es gewogen und das Verfahren wiederholt. Es ergaben sich hierbei oft beträchtliche Differenzen, die sich schon bei genauer Betrachtung des Kobaltoxyduls dem Auge verrieten. Besonders die Teile unterhalb des Einleitungsrohres des Rosetiegels zeigten leicht eine dunklere Färbung, mit der auch immer eine Erhöhung des Gewichtes Hand in Hand ging. Nur wenn eine Färbung nicht zu bemerken war, und, nach erlangtem

---

[1] Es zeigte sich, dafs das gewöhnliche handelserhältliche Phosphorsäureanhydrid als Trockenmittel für genaue Untersuchungen unbrauchbar ist, indem es stets merkliche Mengen eines flüchtigen Bestandteiles abgiebt. Der Übelstand wurde beseitigt durch Erhitzen auf 100° während 8 Stunden und Darüberleiten trockener Luft.

[2] Das Zink gab bei der Prüfung auf Arsen im MARSH'schen Apparat auch nach einer Stunde nicht den geringsten Anflug von Arsen.

konstantem Gewicht, die Differenz zwischen zwei Glühungen weniger als 0.1 mg betrug, wurde der Tiegel 24 Stunden stehen gelassen und auf 0.01 mg (durch geradlinige Interpolation zwischen den naheliegenden Zehntelmilligrammen) gewogen.

Im allgemeinen liefs sich die Konstanz bei kleinen Mengen leichter erzielen, als bei grofsen. Leider verlangt aber die Methode die Anwendung möglichst grofser Mengen, da infolge der grofsen Verschiedenheit der Atomgewichte eine geringe Differenz in dem gefundenen Sauerstoff eine grofse Differenz, in dem erhaltenen Atomgewicht bewirkt.

Bei der Reduktion des Kobaltoxyduls wurde ganz entsprechend verfahren. Um ein Springen des Tiegeldeckels zu vermeiden, wurde der Tiegel erst im Kohlensäurestrom erhitzt und bei Rotglut Wasserstoff eingeleitet, was sich durch Anwendung eines T-Rohres mit zwei Hähnen leicht erreichen liefs. Ebenso wurde beim Abkühlen die Wasserstoffflamme durch einen Stofs Kohlensäure ausgelöscht.

Es ist wohl unnötig, zu erwähnen, dafs die Apparate vor den Versuchen durch stundenlanges Durchleiten mit den reinen Gasen gefüllt wurden. Der Absperr- und Regulierhahn befand sich am Ende des ganzen Apparates, schon um einen von (durch die Waschflaschen hervorgerufenen) Druckschwankungen möglichst freien Gasstrom zu erzielen, so dafs der ganze Apparat stets unter dem Druck der Schwefelsäure (bezw. Salzsäure) im Kipp stand, wodurch jede Undichtigkeit im Apparat sofort bemerkt werden mufste.

Die Reduktion zu Metall ging bei weitem leichter von statten, als das Glühen des Kobaltoxyduls auf konstantes Gewicht. Dennoch ergab sich, dafs sich manchmal ein Teil des Metalles wieder oxydiert hatte. Es wurde angenommen, dafs dies durch die Kohlensäure geschehen sei. Deshalb wurde Stickstoff für die Kohlensäure angewandt. (Der Stickstoff wurde erhalten aus Luft, die, nach dem Waschen mit Kalilauge und Schwefelsäure, in einem langen, dicht mit kleinkörnigem Kupfer gefüllten und zum Glühen erhitzten Rohre von jeder Spur Sauerstoff befreit und dann wie der Wasserstoff getrocknet worden war.) Der Erfolg war aber auch hier nicht deutlich sichtbar. Auch der Versuch, die Flamme durch eine den Tiegel umspülende Kohlensäureatmosphäre zu töten, gab keine befriedigenden Resultate. Später werden wir bei der Besprechung der Darstellung des reinen Kobalts zu den Chlormethoden auf diesen Punkt zurückkommen.

Folgende drei Bestimmungen der dritten Fraktion wurden er-

halten. (Um die Methode näher zu skizzieren, sollen bei der ersten Untersuchung alle Wägungen angegeben werden.)

Rosetiegel leer				10.61450
	mit Co_3O_4			11.8845
2^h	im	CO_2-Strom		11.7606
1^h	„	„	„	11.7602
1^h	„	„	„	11.7609
1^h	„	„	„	11.75948
20^m	„	„	„	11.75947
30^m	„	H_2-	„	11.5187
15^m	„	„	„	11.51520
15^m	„	„	„	11.51518

Die Resultate waren:

I.	0.90068 g Co	entsprachen	0.24429 g O	Co = 58.843
II.	0.79159 g „	„	0.21445 g O	Co = 58.912
III.	1.31558 g „	„	0.35716 g O	Co = 58.788
				Co = 58.848

Da die Veränderungen des Tiegelgewichtes beim Stehen im Exsiccator möglicherweise zum Teil ihren Grund darin haben konnten, dafs sich während der Zeit zwischen zwei Wägungen Temperatur, Druck oder Wassergehalt der Luft geändert hatten, so wurde die letzte Bestimmung in der Weise ausgeführt, dafs man den Tiegel durch einen möglichst gleichen tarierte, welcher unter annähernd denselben Bedingungen gehalten wurde, wie der Tiegel mit der Substanz; die einfachere Methode der Korrektion auf den luftleeren Raum wurde deswegen nicht ausgeführt, weil die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dafs die Fehler durch Kondensation eines dünnen Wasserhäutchens auf der porösen Fläche des Tiegels hervorgebracht wurden. Aber auch dieser Versuch hatte nicht den erwarteten Erfolg. Das Gewicht des Tiegels änderte sich fast so stark wie früher beim Stehen im Exsiccator.

Nach diesen Untersuchungen hielten wir es für unmöglich, mit der Oxydulmethode bei Anwendung so kleiner Substanzmengen genauere Resultate zu erzielen.

Speziell dürften sich die Differenzen, die REMMLER gefunden hat, als Fehler der Methode (bei Anwendung oft noch viel geringerer Mengen) erklären lassen; insbesondere, da von der Anwendung besonderer Cautelen in der Abhandlung nichts erwähnt ist.

Die überraschend gute Übereinstimmung der drei REMMLER'schen Kontrollanalysen:

Ia.	Fraktion III	Co = 58.793	angewandt 0.12 g Co
Ib.		Co = 58.775	
IIa.	Fraktion VI	Co = 58.924	angewandt 0.17 g Co
IIb.		Co = 58.951	
IIIa.	Fraktion V	Co = 58.784	angewandt 0.30 g Co
IIIb.		Co = 58.788	

dürfte auf eine aufsergewöhnliche Konstanz der Fehler oder auf eine ebenso merkwürdige Kompensation entgegengesetzter Fehler zurückzuführen sein.

Aus den oben angeführten Gründen erschien es nötig, nach einer korrekteren Methode für Atomgewichtsbestimmungen zu suchen.

Es lag der Gedanke nahe, die Jodverbindungen zu wählen, da unter den Halogenen das Jod das höchste Atomgewicht hat. Zu diesem Zwecke wurde versucht, durch Erhitzen von Kobalt im Joddampfe eine konstante Jodverbindung zu erhalten. Leider zeigte sich hierbei, dafs die Reaktion bei weitem nicht vollständig war und sich nur ein Teil des Kobalts mit dem Jod verband.

Ebenso erfolglos war das Erhitzen des Kobalts im trockenen Chlorstrom. Auch die Destillation des gebildeten Chlorkobalts war, sowohl bei Atmosphärendruck, als auch im Vakuum, eine wegen technischen Schwierigkeiten nicht ausführbare Operation.

Die Anwendung wässeriger Lösungen der Salze der Halogene oder der Schwefelsäure liefs aber die Bildung basischer Salze befürchten.

Während die Verfasser mit diesen Versuchen beschäftigt waren, erschien die Arbeit von Cl. Winkler vom 28. März 1893[1] über die Atomgewichte von Nickel und Kobalt.

Nach dieser Winkler'schen Bestimmung war das Atomgewicht des Co = 59.67, das des Ni = 58.91. Es standen diese Zahlen im vollen Widerspruche mit den früher (von Russel, Lee und Zimmermann) gefundenen Werten. Die Differenzen bewegten sich nicht mehr in den Zehnteln oder Hunderteln, sondern erreichten beinahe eine Einheit, so dafs keine Frage war, dafs sie aufserhalb der Fehler der Oxydulmethode lagen. Durch diese Arbeit erschien die Aufgabe, die sich die Verfasser gestellt hatten, vollständig verschoben.

Es handelte sich nicht mehr darum, den Schwankungen, die Remmler gefunden hatte, nachzuforschen, sondern vielmehr zu entscheiden, ob das früher für richtig gehaltene Atomgewicht oder der von Winkler gefundene Wert der richtige sei.

---

[1] *Diese Zeitschr.* 4, 10.

WINKLER hatte reines Kobalt (die Art der Reinigung ist leider nicht angegeben) elektrolytisch gefällt, das Metall, wie es bei der Elektrolyse erhalten wird, in der Platinschale direkt gewogen, hierauf mit Salzsäure gelöst, die Lösung eingedampft, bei 150° getrocknet, und in dem so hergestellten Chlorid das Chlor durch Fällen mit Silbernitrat und durch Titration bestimmt. WINKLER schrieb später selbst, dafs sein Chlorid etwas basisches Salz enthalten habe, so dafs es sich infolgedessen nicht klar im Wasser löste. Er hat versucht, den dadurch notwendigerweise entstandenen Fehler zu korrigieren, indem er die Trübung abfiltrierte, das darin enthaltene Kobalt bestimmte und von der Gesamtmenge des angewandten Kobalts in Abzug brachte. Die Voraussetzung WINKLER's, die Lösung habe nur $CoCl_2$ und nicht basisches Salz enthalten, ist aber unerwiesen, da kein Grund vorhanden ist, anzunehmen, dafs basisches Kobaltchlorür nicht eine gewisse Löslichkeit in Kobaltchlorürlösung habe (wie dies WINKLER ja selbst auch später erkannt hat).[1] Dies würde im Einklang mit der Thatsache stehen, dafs WINKLER das Atomgewicht höher findet, als alle früheren Forscher, denn geringe Mengen basischer Salze in dem Chlorür müssen das Atomgewicht erhöhen.

Vielfache Arbeiten, dahin zielend, das Kobalt elektrolytisch niederzuschlagen, haben ferner den Verfassern gezeigt, dafs unter Einhaltung der in der Litteratur angegebenen Vorschriften leicht nicht völlig metallische Niederschläge erhalten werden, so dafs die Verfasser nie die feste Überzeugung erlangen konnten, dafs das in der Platinschale elektrolytisch niedergeschlagene Metall frei von jeder Spur eines Oxyds sei. Hierbei mufs hervorgehoben werden, dafs die für die gewöhnlichen analytischen Zwecke ausgearbeiteten Methoden nicht ohne weiteres für die bei Atomgewichtsbestimmungen geforderte Genauigkeit Garantie zu bieten brauchen.

Es sind dies die Gründe, warum die Verfasser die im nachfolgenden ausführlich beschriebene Methode zur Anwendung gebracht haben, und warum sie den ursprünglichen Gedanken der Untersuchung aller Fraktionen aufgegeben und sich auf die Untersuchung der dritten und neunten Fraktion beschränkt haben.

B. Atomgewichtsbestimmung nach der Chlormethode.

Da der Haupteinwand, welcher gegen die WINKLER'sche Untersuchung vom 28. März 1893 erhoben werden konnte, die Möglichkeit

---

[1] *Diese Zeitschr.* 4, 462; 8, 11.

der nicht völligen Unlöslichkeit basischer Salze war, so wurde versucht, die Bildung basischer Salze überhaupt zu vermeiden. Aus diesem Grunde wurde nicht in freier Luft, sondern in einem Strome von reiner und trockener Salzsäure, das durch Lösen von Kobalt in Salzsäure erhaltene Produkt, nach dem Eindampfen im Wasserbade, von seinem Krystallwasser befreit. Da keinerlei Wahrscheinlichkeit vorhanden ist, daſs beim Erhitzen im Salzsäurestrom basisches Salz gebildet wird, so erschien die erhaltene Verbindung geeignet zur Bestimmung des Atomgewichtes.

I. Elektrolytische Fällung des Kobalts.

Gleichzeitig wurde versucht, die elektrolytische Fällung des Kobalts wieder aufzunehmen, da diese gewisse Vorteile vor der Fällung mit Schwefelammon zu bieten schien; besonders, da es nicht gelingen wollte, das Schwefelammon völlig rein zu erhalten.

Mühevolle Versuche zeigten den Verfassern, daſs es ihnen nicht möglich war, nach den sich in der Litteratur findenden Angaben, sicher einen tadellosen Metallspiegel zu erhalten. Es wurde daher die, auch von Winkler angewandte, Elektrolyse des Kobaltsulfats im Überschuſs einer ammoniakalischen Lösung von schwefelsaurem Ammon einem eingehenden Studium nnterzogen, um die Verhältnisse ausfindig zu machen, unter denen der Niederschlag ein möglichst metallisches Aussehen hatte.

In sehr vielen Kombinationen wurde das Verhältnis von Kobalt, schwefelsaurem Ammon, Ammoniak und Wasser, sowie die Stromdichte verändert. Es ergab sich, daſs alle Faktoren innerhalb ziemlich weiter Grenzen verändert werden können, nur durfte die Kobaltmenge im Verhältnis zur Kathodenfläche eine gewisse Gröſse nicht übersteigen.

Zuletzt wurden für eine Platinschale von 500 ccm Inhalt und einer benetzten Fläche von 220 qcm folgende Verhältnisse für günstig befunden:

0.3 g Kobalt (Max.),
100 ccm 30%ige Ammonsulfatlösung = 30 g $(NH_4)_2SO_4$,
100 ccm Ammoniak (spez. Gew. 0.96),
300 ccm Wasser;
bei 1.2 Amp. Stromstärke. (Stromdichte pro 100 qcm. Kathodenfläche 0.6 Amp.)

Als Anode wurde ein kreisförmig gebogener Platindraht benutzt, welcher mit dem 5 cm im Durchmesser haltenden Kreis gerade in

die Flüssigkeitsschicht eintauchte. Unter Benutzung des angegebenen Apparates ergab sich die Spannung zu 3.7 Volt im Durchschnitt.

Der Strom wurde durch eine Akkumulatorenbatterie von 30 Elementen und 48 Ampèrestunden Kapazität geliefert, von der je drei Elemente eingeschaltet wurden, die so bequem 24 Stunden lang den Strom lieferten.

Die Ausführung der Methode der Reinigung gestaltete sich im ganzen wie folgt:

II. Gewinnung des reinen Metalles.

10—20 g des fraktionierten Kobaltmateriales wurden von den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe befreit und in der bei der Oxydulmethode beschriebenen Art und Weise zweimal als salpetrigsaures Kobaltoxydkali gefällt.

Das gut ausgewaschene Kobaltoxydkali wurde in reinster Schwefelsäure (von Merk in Darmstadt) gelöst, die Nitrite vollständig zersetzt, durch Ammoniak von Eisenoxyd und Thonerde unter Beachtung aller Kautelen befreit und dann der Elektrolyse unterworfen. Das jedesmal erhaltene Metall wurde nach dem gründlichsten Auswaschen mit destilliertem Wasser in reiner Salpetersäure gelöst und in einer wohlverwahrten Platinschale gesammelt. Wenn so sämtliches Material aufgearbeitet worden war, wurden die Nitrite abermals durch reinste Schwefelsäure zersetzt und genau wie vorher verfahren.

Da man nach den mit der Elektrolyse im Anfang gemachten (wie oben beschrieben) schlechten Erfahrungen annehmen mufste, dafs das Kobalt, auch wenn es als glänzender Spiegel fiel, nicht gänzlich frei von Oxyd sei, wurde das Kobalt nochmals in Salpetersäure gelöst, in einem möglichst staubfreien Wasserbade (zu dem nur filtrierte Luft Zutritt hatte) eingedampft, und durch ein kleines mit Flufssäure und Salzsäure ausgewaschenes Filter mit verschwindendem Aschengehalte filtriert. Alsdann wurde nochmals zur Trockne gedampft, und das Nitrat durch Glühen zersetzt.

Das poröse Kobaltoxyduloxyd wurde vorsichtig mit einem Platinspatel herausgelöst, in einem dafür reservierten neuen Achatmörser fein zerrieben und im reinsten Wasserstoff reduziert.

Das benutzte salpetrigsaure Kali und Kaliumacetat zeigte sich bei der Prüfung völlig frei von den Metallen der Schwefelwasserstoff- und Erdalkaliengruppe. Da aber bei der angewandten grofsen Menge des Fällungsmittels der Verdacht vorlag, dafs sich die nicht

nachweisbaren Mengen von vermutetem Blei möglicherweise in dem Niederschlage von salpetrigsauren Kobaltoxydkali konzentriert hätten, so wurde einmal das mit Schwefelsäure zersetzte Salz nochmals mit Schwefelwasserstoff geprüft. Der Befund war negativ.

Sehr unangenehm war anfänglich der, wenn auch sehr geringe Gehalt des schwefelsauren Ammons an Eisen und zwar als Oxydul. Man verwendete daher bei den Versuchen teils selbst hergestelltes Ammonsulfat, teils versuchte man das Eisen durch Elektrolyse zu entfernen. Glücklicherweise konnten wir jedoch bald von Merk ein Ammonsulfat erhalten, das beim Fällen mit Ammoniak ein eisenfreies Filtrat gab. Ein später geliefertes Produkt gab auch gleich nach dem Abfiltrieren der mechanischen Verunreinigungen ein Filtrat, das nach dem Ansäuern mit Salpetersäure keine Spur der Rhodanreaktion gab. Dies konnte, nachdem man mit Ammoniak geringe Spuren von Thonerde gefällt hatte, direkt zur Elektrolyse verwandt werden.

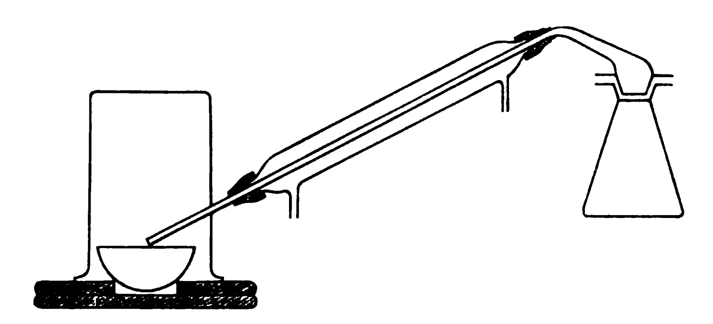
Das so erhaltene Kobalt gab beim Auflösen in Salzsäure immer einen beträchtlichen Rückstand von ca. 0.1 %. Da seit der Elektrolyse nur noch Platinapparate verwendet wurden, lag es nahe, die Salpetersäure hierfür verantwortlich zu machen.

Die Salpetersäure war nach der Destillation in einer Flasche aufbewahrt worden, welche allerdings schon lange zur Aufbewahrung dieser Säure diente. Es war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dafs sich aus dem Glase Spuren gelöst und die Salpetersäure verunreinigt hatten.

Ferner erschien das Platinrohr verdächtig, das schon früher zu anderen Versuchen gedient hatte. Eine erneute chemische und mechanische Reinigung hatte nur geringen Erfolg.

Wenn auch der Rückstand zum gröfsten Teile, wie eine Untersuchung zu lehren schien, aus Kobalt bestand, so war es doch unbedingt nötig, dem Übelstande definitiv abzuhelfen.

Chlorfreie, handelserhältliche, reinste Salpetersäure wurde darum in einem neuen vollständigen Platinapparat mit der Vorsicht destilliert, dafs man nur die mittelsten zwei Viertel in einer Platinschale, die sorgfältigst vor Staub geschützt war, auffing. Die nachstehende Skizze soll den Apparat erläutern. Die erhaltene Säure wurde in einer Platinflasche aufbewahrt, welche in einem Exsiccator ähnlichen Glasgefäfse stand, und so vollständig vor Staub geschützt war.



Da bekanntlich die von den Platinfabriken gelieferten Apparate immer etwas Eisen und andere Unreinigkeiten enthalten, so wurden die Gefäfse erst durch wenigstens viermaliges Auskochen mit Salpeter-, sowie mit Salzsäure, dann durch Ausschmelzen mit einem Gemisch von gleichen Teilen Borax, Natriumsuperoxyd und Soda und nachfolgendem abermaligem Auskochen mit Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure von allem Löslichen befreit. Das Auskochen mit den Säuren wurde abwechselnd vorgenommen, da hierdurch die Reinigung beschleunigt zu werden schien. Zum Schlusse wurde die zur Salpetersäureaufbewahrung dienende Flasche wiederholt stundenlang mit frischer Salpetersäure ausgekocht, und durch den Platinapparat wiederholt (nicht zu den Untersuchungen verwendete) Salpetersäure destilliert. Mit dieser chemischen Reinigung ging eine wiederholte mechanische (durch Ausscheuern mit Seesand) Hand in Hand.

Dies geschilderte Verfahren der Reinigung der Salpetersäure war dergestalt von Erfolg gekrönt, dafs jede Spur unlöslichen Rückstandes im metallischen Kobalt verschwand.

Die Reduktion zu metallischem Kobalt wurde im Anfang im Rosetiegel ausgeführt. Es traten hierbei die schon im Vorstehenden erwähnten Schwierigkeiten wieder auf. Niemals konnten wir die volle Überzeugung haben, dafs sich nicht beim Abkühlen eine Spur Kobalt, trotz des angewandten Wasserstoffstromes, wieder oxydiert habe. Man nahm darum schliefslich zur Reduktion im Porzellanrohr seine Zuflucht. Eine Hauptschwierigkeit lag in der Notwendigkeit, die Porzellanröhre an ihren Enden gasdicht abzuschliefsen. Korke oder gewöhnliche Gummistopfen hätten die Möglichkeit der Abgabe von Wasser, Kohlensäure oder anderen durch die Hitze flüchtigen Bestandteilen zugelassen. Es wurde schliefslich nach einer Anzahl vergeblicher Versuche ein Verschlufs gefunden, der einerseits jede Verunreinigung ausschlofs und der mit Leichtigkeit eine völlige



Dichtung der Rohrenden gestattete. Derselbe ist in der Figur 1 A in zwei Ansichten und im Schnitte wiedergegeben.

Es machte sich nötig, unglasierte Porzellanschiffchen zu benützen, da an den glasierten das hergestellte Kobalt anschmolz. Eins oder mehrere derartige Schiffchen wurden in ein gleichfalls unglasiertes Porzellanrohr gesteckt, und dieses, mit drei Platinschleifen versehen, (um ein Anbacken an dem glasierten Rohre zu vermeiden) in ein glasiertes mit Lehm gut beschlagenes Porzellanrohr gesteckt. (Siehe Fig. 1 C.)

Nach dem Verschliefsen mit den kühlbaren Stopfen und dem Verdrängen der Luft durch (wie früher beschrieben) gereinigten Wasserstoff wurde das Rohr in einem Chamotteofen einem heftigen Holzkohlenfeuer ausgesetzt.

Das Kobalt sinterte bei der Reduktion beträchtlich zusammen und konnte nach dem Erkalten als wohl zusammenhängendes dichtes Stück, das keinerlei Neigung mehr zur Oxydation zeigte, leicht aus dem Schiffchen entfernt werden.

Das erhaltene reine Metall wurde in einem bedeckten Porzellantiegel im Exsiccator zu den Bestimmungen aufgehoben.

Prüfung auf eingeschlossenen Wasserstoff.

Da es nicht unmöglich war, dafs das so hergestellte Kobalt bei dem Abkühlen im Wasserstoffstrome eine kleine Menge Wasserstoff aufgenommen hätte, wurde etwa ein halbes Gramm Kobalt im Luftstrome in der Weise erhitzt, wie man bei der Verbrennung organischer Körper im offenen Rohr verfährt.

Das Kobalt wurde in einem Schiffchen in ein Rohr aus schwer schmelzbarem Glase eingeschoben, und dann das Rohr in einem sorgfältig getrockneten Luftstrome ausgeglüht. Das Ausglühen geschah stückweise in der Richtung des Gasstromes und wurde das Schiffchen nach dem Ausglühen und Wiedererkalten der ersten Hälfte in diese geschoben und dann auch der vordere Teil ausgeglüht. Der Teil, wo das Schiffchen lag, wurde stets kühl gehalten. Nachdem man so sicher sein konnte, dafs alle Feuchtigkeit aus dem Rohre entfernt war, wurde das Rohr mit einem kleinen, an den Enden mit angeschmolzenen Kapillaren versehenen, und genau gewogenen Chlorcalciumrohre verbunden, und dann erst der Teil der Verbrennungsröhre vor dem Schiffchen und dann das Schiffchen mit dem Kobalt selbst stark erhitzt. Die nochmalige Wägung des Chlorcalciumrohres ergab keine Gewichtszunahme. Hierdurch ist

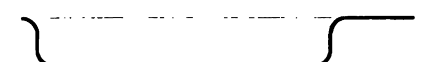
also bewiesen, dafs das so hergestellte Kobalt Wasserstoff in wägbarer Menge nicht eingeschlossen hat.

I. Versuchsreihe.

(Noch nicht frei von einer Reihe von Versuchsfehlern, deren Ermittelung im Laufe der Untersuchung gelang)

Das zu dieser Versuchsreihe benutzte Kobalt wurde nicht aus den Fraktionen, sondern aus käuflichem Kobaltchlorür dargestellt, aber ganz wie das fraktionierte Material gereinigt. Nur war das zu den Versuchen I benutzte Material nur einmal elektrolysiert worden, dagegen das zu dem Versuche II zweimal aus schwach schwefelsaurer Lösung gefällt worden.

Zu den Bestimmungen wurde etwa ein halbes Gramm in einem Platintiegel mit durchbohrtem Deckel abgewogen. Dann wurde der Deckel durch einen anderen sehr tiefen von folgender Form ersetzt:



und unter kurzem Lüften des Deckels vorsichtig, aber rasch, reine Salzsäure zugegeben.

Die verwendete Salzsäure wurde durch Einleiten von (aus Chlorammon und reiner Schwefelsäure des Handels gewonnenen, gewaschenen und filtrierten) Chlorwasserstoff in (in einer Platinflasche befindliches) destilliertes Wasser erhalten.

Die Platinflasche war ganz in derselben Weise durch abwechselndes Auskochen mit Säuren und Ausschmelzen behandelt worden, wie die zur Aufbewahrung der Salpetersäure dienende, nur mit dem Unterschied, dafs sie zuletzt wiederholt stundenlang mit reiner Salzsäure des Handels ausgekocht wurde.

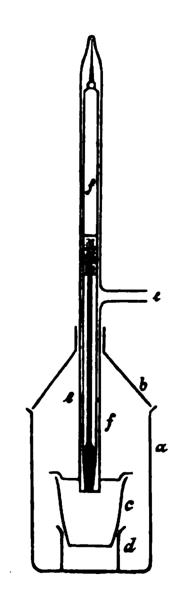
Als eine solche Flasche einmal über ein halbes Jahr unbenutzt gestanden hatte, zeigte die darin aufbewahrte Säure einen schwachen aber deutlichen Stich ins Gelbe. Beim Eindampfen in einer Platinschale wurden wägbare Mengen von Platinchlorid gefunden. Eine Prüfung der Reagentien ergab, dafs die benutzte Schwefelsäure mit Diphenylamin Spuren von Salpetersäure nachweisen liefs. Deshalb wurde in Zukunft völlig salpetersäurefreie Schwefelsäure (von Merk) benutzt, und aufserdem die Salzsäure noch vorher durch einen grofsen Thurm von Eisenvitriolstücken geleitet. Aufserdem wurde die Salzsäure von Zeit zu Zeit mit Schwefelwasserstoff auf Platin geprüft, da es ja nicht unmöglich erschien, dafs durch Anwesenheit des Platins (entsprechend dem Deaconprozefs) eine Einwirkung des Luftsauerstoffs auf die Salzsäure stattgefunden hatte und so eine Spur Chlor entstanden war.[1]

[1] Diese Befürchtung erwiefs sich als unbegründet, da die fast ein Jahr in der Flasche aufbewahrte reine Salzsäure, bei einer späteren Prüfung mit Schwefelwasserstoff, kein Platin nachweisen liefs.

Der so beschickte Tiegel wurde, nachdem man annehmen durfte, dafs die erste Reaktion vorüber sei, auf einem Wasserbade stundenlang auf circa 100° erhitzt. Hierbei wurde der tiefe Deckel stets mit Wasser gefüllt gehalten, damit die destillierende Salzsäure das an den Deckel gespritzte Chlorür immer selbstthätig wieder abspüle. Diese Vorrichtung bewährte sich vortrefflich. Der Tiegeldeckel zeigte beim Abnehmen und Trocknen nicht die Spur von Chlorid. Zur Vorsicht wurde aber der Tiegeldeckel nach Beendigung der Lösung mit reinster Salzsäure in den Tiegel abgespült.

Grofse Schwierigkeiten aber bereitete im Anfang das Eindampfen des Chlorürs. Einmal war der Staub ein Feind der Genauigkeit und dann waren manchmal Spuren von verspritztem Chlorür auf der darüber befindlichen Glasplatte wahrzunehmen. Es wurden zwar nur solche Versuche benutzt, bei denen dies nicht stattfand und bei denen auch das Aussehen des Tiegels am Rande keinen Verdacht erregte, aber es erscheint doch nicht unmöglich, dafs ein Verspritzen, das dem Auge sich nicht verriet, diese Bestimmungen fehlerhaft gemacht hat.

Der Tiegel mit dem Chlorid wurde dann mit dem durchbohrten Deckel versehen und im trocknen Chlorwasserstoffstrom auf 165° erhitzt, bis man glaubte, sicher annehmen zu dürfen, dafs alles Wasser entfernt sei. Den hierbei benutzten Apparat soll folgende Skizze chematisch darstellen:



a) Becherglas;
b) darauf passender Trichter mit abgesprengtem Rohr;
c) Tiegel mit durchbohrtem Deckel;
d) abgesprengtes Becherglas zur Stütze des Tiegels;
e) Zuleitungsrohr für die Salzsäure mit darin mittels Platindraht aufgehängtem;
f) Thermometer.

Noch ca. 110° warm wurde der Tiegel rasch in einen Exsiccator gebracht, der gebrannten Kalk und aufserdem noch Schwefelsäure enthielt, und dieser sofort, unter Vorschaltung eines Trockenmittels, mittels Wasserluftpumpe evakuiert. Nach etwa 12 Stunden liefs man Luft eintreten, löste das Kobaltchlorür in Wasser und bestimmte in der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung mit Silbernitrat das Chlor. Bei dem Auswaschen des Chlorsilbers mit heifsem Wasser zeigte das Filtrat bei längerem Stehen stets eine Trübung. Auch wurde zum vollständigen Auswaschen wegen des oft beträchtlichen Überschusses an Silbernitrat eine grofse Wassermenge gebraucht. Vielleicht wurde auch deswegen übermäfsig lange ausgewaschen, weil man eine beim Stehen nach Zusatz von Salzsäure entstehende Trübung für Reste von Silbernitrat ansah, während es nur ausgefälltes, gelöst gewesenes Chlorsilber gewesen war.

Die erhaltenen Resultate waren folgende:

I. Einmal aus ammoniakalischer Lösung gefälltes Co.

1. a) 1.3438 g Co gaben 6.5131 g AgCl Co = 58.999.
2. b) 0.4628 g „ „ 2.2457 g „ Co = 58.952.

II. Zweimal aus schwefelsaurer Lösung elektrolytisch gefälltes Co.

3. 1.0059 g Co gaben 4.8475 g AgCl Co = 59.360.

III. Zweimal aus ammoniakalischer Lösung elektrolytisch gefälltes Co.

4. a) 0.8536 g Co gaben 4.1131 g AgCl Co = 59.368.
5. b) 0.9841 g „ „ 4.7551 g „ Co = 59.203.
6. c) 0.8673 g „ „ 4.1959 g „ Co = 59.129.

Das unter II angeführte Kobalt war dadurch gewonnen worden, dafs man die schwachsaure Lösung von Kobaltsulfat unter Benutzung von zwei Platinblechen als Anode, zwischen denen ein drittes Blech als Kathode hing, elektrolysierte. Als sich auf diese eine genügende Menge Kobalt niedergeschlagen, wurde dieselbe herausgenommen, mit einem Stück besten Filtrierpapiers umhüllt (dieses mit einem Platindraht festgebunden), und nun als Anode in eine Platinschale gehängt, die eine sehr reine schwach schwefelsaure Lösung von Kobaltsulfat enthielt. Das sich bei der Elektrolyse auf der Schale ausscheidende Kobalt wurde in Salpetersäure gelöst und, wie oben beschrieben, behandelt. Als Leitungssalz diente schwefelsaures Ammon. Diese Methode hatte aber so viel Mifsliches, dafs sie endgültig aufgegeben wurde.

Die oben erhaltenen Resultate waren natürlich völlig ungenügend, obwohl sie merkwürdigerweise paarweis aufserordentlich übereinstimmen, ohne dafs hierfür ein zureichender Grund ersichtlich wäre.

Den beobachteten Differenzen konnten anscheinend vier verschiedene Ursachen zu Grunde liegen. Entweder war Kobalt beim Eindampfen verloren gegangen, oder es hatten sich beim Heraus-

nehmen des Tiegels aus der Salzsäure durch die Einwirkung der Luft basische Salze gebildet, oder es hatten sich drittens wechselnde Mengen von Chlorsilber in dem Waschwasser gelöst, oder aber das Kobaltchlorür war beim Eindampfen (das wegen der Gefahr des Verspritzens nur sehr langsam ausgeführt werden durfte), durch Staub verunreinigt worden.

Wie diese Fehler bei der nächsten Versuchsreihe vermieden wurden, soll in dem folgenden auseinander gesetzt werden.

II. Versuchsreihe.

Obwohl bei allen früheren Arbeiten Eindampfungen unter möglichster Abhaltung des Staubes (durch darübergestellte Glasplatten) im Wasserbade vorgenommen worden waren, hatte sich trotzdem gezeigt, dafs die gewöhnlichen Laboratoriumseinrichtungen den nötigen Anforderungen nur in höchst mangelhafter Weise entsprechen. Es war nie ein vollständiger Ausschlufs von Staub zu erreichen, was um so schlimmer war, als der Begriff Staub ein ganz unbestimmter ist, und weil deshalb in sorgfältigster Weise gereinigte Körper den Anspruch auf die Bezeichnung „rein“ in kurzer Zeit verlieren müssen, wenn man nicht Mittel findet, die Verunreinigungen durch Staub auszuschliefsen.

Es wurde schliefslich von den herkömmlichen Eindampfungsmethoden überhaupt abgesehen, da sich herausgestellt hatte, dafs bei Anwendung einer Gasflamme unter einer Schale oder einem Wasserbade, so dafs die Flammengase die Schale teilweise überstreichen, nicht verhindert werden kann, dafs geringe Mengen schweflige Säure (aus dem Schwefelgehalt des Leuchtgases stammend) in die Untersuchungsobjekte gelangen.

Der in Fig. 2 wiedergegebene Apparat giebt die Gewifsheit, dafs jede Spur von Verunreinigung von dem einzudampfenden Körper abgehalten wurde.

Das Prinzip desselben war folgendes: die Luft wurde nicht wie bei den gebräuchlichen Vorrichtungen über die abzudampfende Flüssigkeit hinweg gesaugt, sondern es wurde ein wohl gereinigter, trockener Luftstrom in den das Kobaltchlorür enthaltenden Tiegel eingeblasen. Letzterer stand in einem durch eine Glasplatte wohlbedeckten kleinen Holzkasten, der eine Öffnung (welche zur Abhaltung von Staub mit einer mehrfachen Schicht feinster Müllergaze verschlossen war) zum Entweichen der mit Salzsäure und Wasserdampf beladenen Luft hatte. Die Heizung geschah nicht direkt

durch eine untergestellte Flamme, sondern mittels eines Kupferbarrens, der durch die Wand des Kastens geführt war und einerseits in einer mit Platin ausgekleideten Bohrung den Tiegel trug und am anderen Ende durch ein kleines, aufser dem Kasten stehendes Flämmchen erhitzt wurde.

Die beiden aus der Figur ersichtlichen Glasplatten mufsten die eventuell verspritzten kleinen Mengen von Kobaltchlorür aufnehmen, und konnte man sich nach dem Eindampfen durch Absuchen der Glasplatten mit der Lupe überzeugen, dafs, dank der Erhitzung von der Seite und der Verdampfung von oben, nie auch nur eine Spur verloren gegangen war.

Das so hergestellte Kobaltchlorür wurde zum Zwecke der Entfernung des Krystallwassers im Salzsäurestrom bei 195° getrocknet. Nachdem man voraussehen konnte, dafs die letzte Spur Wasser verschwunden war, wurde noch in der Hitze die Salzsäure durch Kohlensäure verdrängt; nachdem dies geschehen, wurde der Erhitzungsapparat, noch heifs, in den Rezipienten einer stark wirkenden zweistiefligen Luftpumpe gebracht und der Luftleere ausgesetzt, so dafs das hergestellte Kobaltchlorür völlig frei von Salzsäure und Kohlensäure sein mufste.

Der zum Entwässern des Kobaltchlorürs benutzte Apparat ist in Fig. 4 wiedergegeben.

Die Salzsäure wurde aus sublimiertem Chlorammon und konz. reiner Schwefelsäure dargestellt und dreimal mit selbst konz. Schwefelsäure getrocknet.

Die Kohlensäure wurde ganz wie die zur Oxydulmethode verwendete gewonnen.

Der Rezipient war einmal mit einem Teller mit kleingeschlagenem Kalihydrat beschickt, welches die letzte Spur von Kohlensäure aufnehmen sollte und aufserdem stand er mit den Stiefeln durch ein Trockenröhrchen in Verbindung, das ein Zurückdiffundieren von Wasserdampf vermeiden sollte.

Zu den Atomgewichtsbestimmungen würde es an sich genügt haben, das so erhaltene Kobaltchlorür in Wasser zu lösen, und nach einer der bekannten Methoden das Chlor darin zu bestimmen. Da aber offenbar eine ausgezeichnete Kontrolle für die erlangte Reinheit des Kobaltchlorürs dadurch gegeben ist, wenn es gelänge, das Kobaltchlorür selbst zu wiegen, und so den Beweis zu führen, dafs die Gewichtszunahme, die bei der Überführung des Metalles in das Chlorür entsteht, entsprechend ist der Menge Chlor, welche die

Bestimmung der wässerigen Lösung giebt, so wurde versucht, das trockene Kobaltchlorür zu wägen.

Da das wasserfreie Kobaltchlorür in hohem Maſse hygroskopisch ist, so ist eine Wägung in den gewöhnlichen Wagen unmöglich, da ein das Chlorür enthaltender Tiegel zusehends durch Anziehung von Wasser aus der Luft zunimmt. Es zeigte sich, daſs eine Trocknung des Luftinhaltes der gebräuchlichen chemischen Wagen mittels Calciumchlorids, Schwefelsäure oder Phosphorsäureanhydrid selbst unter Anwendung doppelter Gehäuse unmöglich war. Es wurde darum für diesen Zweck eine besondere Wage konstruiert. Bei dieser Wage stehen Balken, Schalen und Arretierung unter einer absolut dichten Glasglocke, welche durch viele Schalen mit Phosphorsäureanhydrid vollkommen trocken gehalten wird. Die Bedienung der Wage wird dadurch möglich, daſs man durch einen in die Wage geblasenen völlig trockenen Luftstrom verhindert, daſs durch die zur Bedienung angebrachte möglichst kleine Öffnung feuchte Luft von auſsen eindringe, indem der trockene Luftstrom durch sein Ausflieſsen die äuſsere feuchte Luft verdrängt.

Die benützte Wage ist in Fig. 3 abgebildet und in der Erklärung ausführlich beschrieben.

Die Wägung wurde so ausgeführt, daſs der bedeckte Tiegel mit einer geeigneten Zange rasch in eine, in dem rechten angenieteten Gefäſs befindliche Zange gesetzt wurde, worauf die Glocke mit Phosphorsäureanhydrid rasch wieder aufgesetzt wurde. Natürlich wurde während dieser Operationen ein Luftstrom durch den Apparat geblasen.

Um zu untersuchen, wie gut die Austrocknung der Wage gelungen sei, wurde ein mit wasserfreiem Kobaltchlorür beschickter Tiegel, genau tariert, zwei Tage unter der Glasglocke der Wage stehen gelassen. Er nahm während dieser Zeit um 0.5 mg an Gewicht zu.

Auch bei den Operationen des Hineinsetzens des Tiegels in die Wage wurde eine geringe Wasseraufnahme nicht ganz vermieden. Ein Herausnehmen des Tiegels aus der Wage und wieder Hineinsetzen verursachte eine Gewichtszunahme von 0.3 mg.

Man sieht, daſs trotz aller Vorsichtsmaſsregeln die völlig exakte Wägung des Kobaltchlorürs nicht gelang. Die geringe Wasseraufnahme des wasserfreien Salzes erklärt zur Genüge das bei der Wägungsmethode gefundene etwas niedrigere Atomgewicht des Kobalts.

Da man genötigt war, den eisernen Ring der trockenen Wage mit Quecksilber zu dichten, so konnten die vergoldeten Gewichte des bei Gelegenheit der Oxydulmethode geprüften Gewichtssatzes nicht benutzt werden. Der hierbei benutzte Satz aus Argentan und Aluminium ergab keine so günstige Korrektionstabelle, wie die des vergoldeten Gewichtssatzes. Dennoch waren die darin vorkommenden Fehler so gering, daſs sie gegenüber den Versuchsfehlern völlig verschwinden.

Das gewogene Kobaltchlorür wurde in Wasser gelöst, mit Salpetersäure angesäuert und mit einem geringen Überschuſs von Silbernitrat gefällt. Bei dem Auswaschen wurde jedesmal gut umgerührt und möglichst vollständig dekantiert, um mit einer möglichst geringen Menge Waschwasser ein vollständiges Auswaschen zu erreichen.

Da die unterdessen veröffentlichte Arbeit von F. Kohlrausch und Rose[1] ein bedeutendes Anwachsen der Löslichkeit des Chlorsilbers mit der Temperatur ergab, wurden die Waschwässer gesammelt und nach dem Absitzen noch einmal durch ein kleines Filter kalt filtriert. Das hierbei noch erhaltene Chlorsilber wurde nach dem Verbrennen des Filters als Silber gewogen und dem früher erhaltenen Chlorsilber hinzugerechnet.

Das dabei erhaltene Filtrat war nie absolut blank, so daſs darin gewiſs noch sehr geringe Mengen von Chlorsilber suspendiert waren.

Für das Filtrat wurde noch (nach Kohlrausch und Rose) das gelöste Chlorsilber berechnet, und die hierfür erhaltene Zahl hinter der ersten auf nächster Seite vermerkt.

Bei der letzten Bestimmung wurde das Verfahren etwas modifiziert. Man fällte wie gewöhnlich das Chlorsilber kalt, erhitzte es dann stundenlang auf dem Wasserbade, bis es das charakteristische pulverige Aussehen gewonnen hatte, lieſs es aber dann vor dem Filtrieren vollständig abkühlen. Auſserdem wurde bei dieser Bestimmung das Silbernitrat höchst verdünnt zugegeben, um ein Einschlieſsen von Silbernitrat vollständig zu vermeiden. Bei dem Zusammengieſsen der klaren Filtrate trübte sich die Lösung wieder ganz schwach. Es wurde darum die Summe der Waschwässer in einem staubfreien Raume in einer Porzellanschale auf etwa 30 ccm eingeengt und durch ein sehr kleines Filter nach dem Erkalten nochmals filtriert.

---

[1] *Wied. Ann.* **50**, 127.

Man erhielt hierbei 0.3 mg Silber, entsprechend 0.4 mg Chlorsilber; dies war genau die Menge, die man für die Löslichkeit des Chlorsilbers in diesem Teile des Filtrates in Anrechnung gebracht hatte. Es scheint hieraus hervorzugehen, dafs die für das gelöste Chlorsilber angebrachte Korrektion wegen der in dem Filtrat vorhandenen geringen Mengen von Silbernitrat etwas zu hoch ist und den durch die Trübung hervorgebrachten Fehler schon mit einschliefst.

Die erhaltenen Resultate waren folgende:

No.	Fraktion	Angewandtes Co	Aufgenommenes Cl	Atomgewicht aus der $CoCl_2$-Wägung	Erhaltenes AgCl	Atomgewicht aus AgCl (ohne Korr.)	Atomgewicht aus AgCl (mit Korr.)
1	0 a)	0.7010	0.8453	58.66	—	—	—
2	b)	0.3138	0.3793	[58.52]	—	—	—
3	c)	0.2949	0.3562	58.57	1.4340	58.828	58.770
4	3 a)	0.4691	0.5657	58.66	2.2812	58.825	58.799
5	b)	0.5818	0.7026	58.58	2.8303	58.803	58.780
6	9 a)	0.5763	0.6947	58.68	—	—	—
7	b)	0.5096	0.6142	58.69	2.4813	58.750	58.731
			Mittelwerthe:	58.64		58.801	58.770

Vergleicht man die erhaltenen Resultate mit einander, so zeigt sich, dafs die Bestimmungen durch Wägung des Chlorürs ein beträchtlich niedrigeres Atomgewicht geben, als das nach der Methode der Silberchloridwägung erhaltene ist.

Man wird nicht zaudern, als Grund dieser Verschiedenheit die geringe Wassermenge anzusprechen, welche das wasserfreie Chlorid bei den verschiedenen Operationen aufgenommen hat.

Um sich zu vergewissern, dafs der Fehler nicht darin liege, dafs das Kobalt bei der Temperatur von 195° noch kleine Wassermengen halte, die sich möglicherweise bei höherer Temperatur beseitigen liefsen, so wurde bei dem letzten Versuche das Kobalt bis auf 250° im Salzsäurestrome nochmals erhitzt, ohne dafs die Gewichtsabnahme mehr als 0.1 mg betragen hätte.

Ad 2) Der eingeklammerte Wert ist bei Berechnung des Mittelwertes vernachlässigt worden, weil beim Eindampfen im Salzsäurestrom eine sichtbare Verunreinigung des Tiegeldeckels stattgefunden hatte.

Am Schlusse dieser Arbeit wurde der benutzte Gewichtssatz, dessen Prüfung am Anfange dieser Arbeit schon erwähnt wurde, und welcher von Zeit zu Zeit durch Vergleichung der häufiger gebrauchten Stücke kontrolliert worden war, einer neuen Prüfung

unterzogen. Es stellte sich hierbei heraus, dafs sich die gröfseren Gewichte um beträchtliches[1] verändert hatten, während die kleineren von 2 g abwärts bis auf einige Hundertstelmilligramme konstant geblieben waren. Die Änderung der gröfseren Stücke ist ohne Belang, da sie ausschliefslich als Tara benutzt worden waren, während die der kleineren zu gering ist, um die Resultate irgendwie zu ändern.

Dieses Ergebnis zeigt nur, wie wenig man sich auf anfänglich äufserst genaue Gewichtssätze verlassen darf, wenn man sie (auch bei noch so schonendem Gebrauch) längere Zeit benutzt hat.

Zusammenstellung der Resultate.

I. Methode der Wägung von Oxydul und Metall:

1. Co = 58.843
2. Co = 58.912
3. Co = 58.788

Mittel 58.848

II. Methode der Wägung des Kobaltchlorürs und Metalles:

1. Co = 58.66
2. Co = 58.57
3. Co = 58.66
4. Co = 58.58
5. Co = 58.68
6. Co = 58.69

Mittel 58.64

III. Methode der Wägung des Metalles und Silberchlorids:

Ohne Korrektion:	Mit Korrektion des im Waschwasser gelösten AgCl:
1. Co = 58.828	1. Co = 58.770
2. Co = 58.825	2. Co = 58.799
3. Co = 58.803	3. Co = 58.780
4. Co = 58.750	4. Co = 58.731
Mittel 58.801	Mittel 58.770

Sämtliche Resultate sind auf die Atomgewichte:

O = 15.96
Cl = 35.37
Ag = 107.66

berechnet.

Sämtliche Wägungen wurden im lufterfüllten Raume ausgeführt.

---

[1] Bei einem Gewicht erreichte die Differenz sogar den Wert von 0.5 mg.

Die Korrektion, berechnet für eine mittlere Dichte der Luft = 0.00120, würde betragen:

a) für die Sauerstoffmethode − 0.00037,

dies entspricht einer Erniedrigung des Atomgewichtes um 0.022;

b) für die Chlorürwägungsmethode − 0.00052,

dies entspricht einer Erniedrigung des Atomgewichtes um 0.031;

c) für die Chlorsilbermethode − 0.00009,

dies entspricht einer Erniedrigung des Atomgewichtes um 0.005.

Von dem obigen Mittelwerte 0.0012 weicht die Luftdichte um nicht mehr als 5% nach beiden Seiten ab für: die Temperaturen 12—25°, die Barometerstände 740—770 mm Hg, die relat. Feuchtigkeit von 50—100%.

Diese Dichteänderungen der Luft würden (infolge des verschieden grofsen Auftriebes von Substanz und Gewichten) im ungünstigsten Falle die Resultate der Oxydulmethode um $\pm$ 0.00014 ihres Wertes[1] und das daraus erhaltene Atomgewicht um $\pm$ 0.008,[1] die Resultate der Chlorürwägungsmethode um $\pm$ 0.00005 bezw. das Atomgewicht um $\pm$ 0.003 fehlerhaft machen können.

Für die Chlorsilbermethode hingegen ist der Fehler ganz unmerklich.

Die durch den verschieden grofsen Auftrieb des Tiegels hervorgerufenen Fehler könnten die beiden ersten Resultate der Oxydulmethode um einige Einheiten der zweiten Dezimale fehlerhaft machen. Bei der dritten Bestimmung wurden sie durch Anbringung einer Tara vermieden (vergl. S. 86). Bei der Chlorürwägungsmethode verschwinden sie gegenüber den anderen Fehlern vollständig. Auch bei der Chlorsilbermethode wirkt der durch den veränderlichen Tiegelauftrieb hervorgerufene Fehler nicht auf die zweite Dezimale.

Die Mittelwerte werden unter der Anwendung der Korrektion auf den luftleeren Raum folgende:

1. Methode der Wägung von Oxydul und Metall Co = 58.826,
2. „ „ „ des Metalls und Chlorürs Co = 58.61,
3. „ „ „ „ „ „ Silberchlorids
   a) ohne Korrektion für das gelöste Chlorsilber Co = 58.796,
   b) mit dieser Korrektion Co = 58.765.

Wir würden

Co = 58.765

für den wahrscheinlichsten Wert halten.

---

[1] In der am Kopfe erwähnten Dissertation hatte sich hier ein Rechenfehler eingeschlichen, den ich hierdurch berichtigen möchte. Thiele.

Nach Abschlufs der obigen Arbeit hat Winkler am 30. Oktober 1894 eine weitere Untersuchung über das Atomgewicht des Kobalts und Nickels veröffentlicht und das Atomgewicht des Kobalts =59.57 bestimmt.

Vergleicht man mit unseren Resultaten die bisher gefundenen sicheren Zahlen für das Atomgewicht des Kobalts:

1863.	Russel	58.59,	
1871.	Lee	58.97	(„Ostwald“ für O = 16, Co = 59.12),
1886.	Zimmermann	58.74,	
1867.	Winkler	59.20,[1]	für Au = 196.00, $\frac{Co}{2} = 29.496$,
28. März 1893.	Winkler	59.67,[2]	
30. Okt. 1894.	Winkler	59.37,[3]	

so fällt vor allem die grofse Übereinstimmung mit dem von Zimmermann gefundenen Werte auf, während die Zahlen von Russel und Lee annähernd gleichviel nach verschiedenen Seiten abweichen. Die Winkler'schen Werte sind wesentlich höher.

Die Differenz zwischen unseren und den Winkler'schen Resultaten ist so bedeutend, dafs unbedingt bei uns oder bei Cl. Winkler irgendwo Versuchsfehler vorhanden sein müssen.

Es ist unzweifelhaft, dafs sowohl von Cl. Winkler wie von uns versucht worden ist, mit möglichster Genauigkeit zu arbeiten.

Nach den Atomgewichtsbestimmungen des Eisens, die Winkler mit der Jodmethode ausführte, um die Richtigkeit der zuletzt von ihm gefundenen Werte zu beweisen, scheint es fast am wahrscheinlichsten, dafs die Verschiedenheiten in den Reindarstellungsweisen des Kobalts ihren Grund haben. Leider hat Cl. Winkler nicht alle Einzelheiten der Darstellung des Kobalts mitgeteilt, so dafs sich hierüber keine bestimmte Ansicht aussprechen läfst. Auch mufs hervorgehoben werden, dafs die Kontrollbestimmung des Atomgewichtes des Eisens, mit Eisendraht, nicht mit chemisch reinem Metall vorgenommen wurde, so dafs der Einflufs der mannigfachen Unreinigkeiten, die das technisch gewonnene reinste Metall hat, nicht aufser acht gelassen werden konnte.

Bedenkt man, dafs das Kobalt in seinem chemischen Verhalten unzweifelhaft im periodischen System zwischen Eisen und Nickel zu

[1] *Zeitschr. analyt. Chem.* **6**, 18.
[2] *Diese Zeitschr.* **4**, 10.
[3] *Diese Zeitschr.* **8**, 11 u. 291.

stellen ist, wie eine Vergleichung der Oxyde und der Cyanverbindungen lehrt, und worauf auch die verschiedene Neigung der drei Metalle zur Bildung basischer Salze hinzudeuten scheint, so gewinnt der von uns gefundene Wert, als der niedrigere, eine weitere theoretische Stütze. Der WINKLER'sche Wert von 1893 Ni = 58.90, gegen welchen sich die Einwendungen wegen der Basizität des Kobaltchlorürs und wegen der Oxydhaltigkeit des elektrolytisch gefällten Metalles nach den WINKLER'schen Untersuchungen nicht machen lassen, würde gut damit übereinstimmen. Der neuere WINKLER'sche Wert aber, Ni = 58.72, ist zu wenig von unserem Werte für das Kobalt (Co = 58.76) verschieden, um daraus weitergehende Schlufsfolgerungen ableiten zu können.

Anorgan. chem. Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu Dresden.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. September 1895.

---

wird die Flüssigkeit wieder filtriert und im Vakuum zur Krystallisation gebracht. In der kalten Jahreszeit ist es besser, die Krystallisation in der freien Luft vorzunehmen, da man sonst oft übersättigte Lösungen erhält.

Herr Dr. Bartalini, der die Güte hatte, diese Krystalle zu untersuchen, sowie die der übrigen Alaune des Vanadins, beschreibt sie folgendermafsen:

„Krystallsystem: Regulär, pentagonal-hemiëdrisch (30. Klasse oder diakisdodekaedrische des kubischen Systems).“

„Beobachtete Formen {111}, {100}, π{210}.“

„Krystalle von violetter Farbe (Weinfarbe), die weniger intensiv ist, als bei dem entsprechenden Chromalaun; durchsichtig, mit glasig harzartigem Reflex auf den Spaltungsflächen. Gröfse 1—9 mm. Alle Flächen sind mehr oder minder matt und geben deshalb nur approximative Mafse. Die Formen {111} und {100} sind gleichmäfsig entwickelt. Die Flächen von π{210} sind immer ziemlich klein, aber genügend eben und spiegelnd, so dafs sie ziemlich genaue Messungen liefern. [Der entsprechende Chromalaun, unter den gleichen Bedingungen krystallisiert, zeigt {111} und {100}, aber nicht π{210}].“

	Beobachtet:			Berechnet:
Winkel:	Grenzwert:	Mittel:	n	
(100):(001)	90° 1′—90° 38′	90° 21′	6	90° 0′
(111):(̄111)	70° 25′—70° 55′	70° 40′	2	70° 32′
(100):(210)	26° 12′—26° 40′	26° 25′	5	26° 34′

„Keine Spaltbarkeit. Muscheliger Bruch. Platten parallel zu (100), (001), (010), (111) desselben Krystalles zeigen sich einfach brechend, an fast allen Stellen der beobachteten Schnitte.“

Dieser Alaun ist äufserst leicht löslich in Wasser, beträchtlich leichter als der entsprechende Chromalaun; deshalb kann man ihn nur aus ganz konz. Lösungen krystallisieren lassen. Die konz. Lösungen sind von chromgrüner Farbe; verdünnt verändern sie die Farbe und werden, nach Mafsgabe der zugesetzten Menge Wasser, zuerst grünlich-braungelb, dann braungelb und endlich hellgelb. Die gelben oder braungelben Lösungen werden grün auf Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure. Man beobachtet dann auch einen vorübergehenden Stich ins Blaue, bedingt durch teilweise Umsetzung des Vanadinsesquioxyds in Dioxyd, welche vom atmosphärischen Sauerstoff verursacht wird. Die Krystalle dieses Alauns werden

bei Luftzutritt allmählich trüb und mit der Zeit bedecken sie sich mit einer schwachen grünlichen Schicht, wahrscheinlich gebildet durch Verwitterung des Salzes. Doch erleiden sie im Verlauf von 24 Stunden keine Gewichtsveränderung, auch dann nicht, wenn sie in Form feinsten Pulvers der Einwirkung der Luft ausgesetzt werden. Über Schwefelsäure aufbewahrt verloren sie in einem Monat bei einer Temperatur von 25—30° ungefähr $^8/_9$ von ihrem Krystallwasser, wurden dabei grün, blieben im Wasser löslich; bei 50° ungefähr schmelzen sie in ihrem Krystallwasser zu einer grünen Flüssigkeit, die dann zu einer festen, anfangs grünen, später violetten Masse erstarrt; bei 100 Grad verlieren sie stark an Gewicht, zuerst sehr rasch, später immer langsamer, in 43 Stunden betrug der Gewichtsverlust 38.6 %, während der Gesamtgehalt an Wasser 45.28 % beträgt.[1] Bei 230° werden sie rasch wasserfrei und nehmen eine gelblichgrüne Farbe an; dann lösen sie sich nicht mehr in Wasser. Bei Luftzutritt tritt äufserst langsam Lösung ein, aber nur deshalb, weil der Sauerstoff der Luft absorbiert wird, wobei denn auch die Flüssigkeit blaue Farbe annimmt. (Der Chromammoniumalaun dagegen bleibt auch in vollständig entwässertem Zustande im Wasser leicht löslich, mit dem er eine grüne, später violett werdende Lösung giebt.) Oberhalb 300° erleidet der Vanadinammoniumalaun eine tiefgehende Zersetzung; bei Luftzutritt geglüht, stöfst er Dämpfe aus und giebt der Hauptsache nach einen himmelblauen Rückstand, der dann zu einer gelben Flüssigkeit zerfliefst, die aus Vanadinsäureanhydrid besteht.

Die quantitative Analyse dieses Alaunes wurde vollständig ausgeführt. Das Wasser wurde durch Gewichtsverlust bei 230° bestimmt, das Ammoniak durch Austreiben mittels Ätzkali und Auffangen in Normalschwefelsäure, deren Titer nach dem Versuch zurückbestimmt wurde; die Schwefelsäure durch Chlorbaryum, wobei

---

[1] Es ist hier der Ort, auf eine Ungenauigkeit bezüglich des Chromalauns aufmerksam zu machen, von dem es heifst (Gmelin-Kraut, Handbuch der Chemie, [2] 2, 332), er verliere bei 100° 18 Moleküle Wasser. Ich habe mir sehr reinen Chromammoniumalaun dargestellt, der bei 310° 45.17 % Wasser verlor (berechnet 45.14 %). Ich habe ihn in demselben durch kochendes Wasser geheizten Ofen erhitzt, der mir bei den Vanadinalaunen gedient hat und habe konstatiert, dafs auch er sein Wasser succesive verliert. In 17 Stunden betrug der Verlust 39.9 % — d. h. etwa 21 Moleküle Wasser; und der Verlust wäre bei fortgesetztem Erhitzen noch gröfser geworden. Der Vanadinammoniumalaun verhält sich also nicht anders als der Chromalaun; weder beim einen noch beim anderen bleibt der Wasserverlust bei 100° an einem bestimmten Punkte stehen.

die äufserste Sorgfalt darauf verwendet wurde, durch Salzsäure das schwefelsaure Baryum von kleinen Mengen Vanadin, die ihm sehr hartnäckig anhaften, zu befreien. Was das Vanadin betrifft, so wurde hier wie für die übrigen Alaune, die volumetrische Methode mit Permanganat bevorzugt, die ich auch bei anderer Gelegenheit[1] sehr geeignet gefunden hatte, und die den Vorteil besitzt, nicht nur die Quantität des in der Verbindung enthaltenen Vanadins, sondern auch die Verbindungsform, in welcher es vorhanden ist, anzugeben. Es ist ja bekannt, dafs Lösungen der niederen Oxyde des Vanadins, nach Behandlung mit Kaliumpermanganat Vanadinsäure enthalten und es ist in die Augen springend, dafs die Menge Permanganat, welche nötig ist, eine bestimmte Menge Vanadin der Sesquioxydform zu Vanadinsäure zu oxydieren, doppelt so grofs ist als die, welche man braucht, um dieselbe Menge Vanadin aus der Dioxydform zu Vanadinsäure zu oxydieren. Nach diesen Vorausschickungen gebe ich hier den Weg, den ich einschlug, bekannt: Ein bestimmtes Gewicht Substanz wurde in 10 $^0/_0$iger kochender Schwefelsäure gelöst und rasch so lange mit $^1/_{10}$ Normalkaliumpermanganatlösung versetzt, bis die rote Farbe auftrat. Dann wurde schweflige Säure im Überschufs zugesetzt und so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis der Geruch derselben vollständig verschwunden war und nun zur heifsen blauen, Vanadindioxyd enthaltenden Flüssigkeit bis zur Rotfärbung Permanganat zugesetzt. Die Zahl der Kubikcentimeter, die bei der zweiten Operation zur Verwendung kamen, war halb so grofs wie bei der ersten, wodurch bewiesen wird, dafs das Vanadin in unserer Verbindung in der Form VX_3 vorhanden ist.

Die Resultate der Analysen, die an Produkten verschiedener Krystallisationen ausgeführt wurden, sind folgende:

I. 0.8194 g Substanz entfärbten a) 34.6 ccm $^1/_{10}$ Normalpermanganatlösung und mit SO_2 reduziert entfärbten sie b) 17.4 ccm.

II. 0.8613 g Substanz entfärhten a) 36.6 ccm $^1/_{10}$ Normalpermanganatlösung und mit SO_2 reduziert entfärbten sie b) 18.3 ccm.

III. 0.9712 g Substanz gaben 0.9523 g Baryumsulfat.

IV. 0.9622 g Substanz gaben soviel Ammoniak als in 39.3 ccm $^1/_{20}$ Normalammoniaklösung enthalten ist.

V. 0.9822 g Substanz verloren bei 230° 0.4446 g Wasser.

---

[1] Piccini und Giorgis, *Gazz. Chim.* [1] 22, 59.

Daraus ergiebt sich:

	Berechnet:		Gefunden:				
			I.	II.	III.	IV.	V.
V_2O_3	150	15.72	a) 15.83 b) 15.93	15.92	—	—	—
$4SO_3$	320	33.54	—	—	33.66	—	—
$(NH_4)_2O$	52	5.46	—	—	—	5.31	—
$24H_2O$	432	45.28	—	—	—	—	45.26
	954	100.00					

Versuch, den Alaun des Vanadins mit Hydroxylamin darzustellen.

Da die Darstellung des Vanadinalauns mit Ammonium so leicht gelungen war, so wollte ich versuchen, den des Hydroxylamins herzustellen. Zu diesem Zwecke stellte ich Vanadinsäureanhydrid dar, indem ich reines metavanadinsaures Ammonium leicht glühte, behandelte es mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser (im Verhältnis $V:SO_3$) und vervollständigte die Lösung durch Zusatz von schwefliger Säure und Erhitzen auf dem Wasserbade. Die blaue Lösung, aus der alles Schwefligsäureanhydrid verjagt war, wurde filtriert und mit dem negativen Pole des Elementes reduziert. Ich erhielt so eine Flüssigkeit von chromgrüner Farbe, die das Trioxyd des Vanadins als Sulfat enthielt. Zu dieser setzte ich die berechnete Menge Hxdroxylaminsulfates, die ich durch Behandlung des Chlorhydrates mit Schwefelsäure erhalten hatte.

Nach wenigen Augenblicken wurde die grüne Flüssigkeit blau, ein Beweis, dafs das Vanadinsesquioxyd durch das Hydroxylamin in Dioxyd verwandelt worden sei. Ich wiederholte den Versuch und hatte den gleichen Erfolg. Das Hydroxylamin funktioniert also in diesem Falle als Oxydationsmittel, der Vanadinalaun desselben kann also nicht dargestellt werden. Die blaue Flüssigkeit, die durch den Zusatz von Hydroxylamin erhalten worden war, wird grün, wenn man mit dem negativen Pole des Elementes reduziert, und beim Verdampfen giebt sie den Ammoniumalaun des Vanadins. 0.5003 g der auf diese Weise erhaltenen Substanz entfärbten 20.9 ccm $^1/_{10}$ Normalpermanganatlösung, eine Zahl, welche zu 15.66 $^0/_0$ V_2O_3 führt (berechnet 15.72). Bedenkt man nun, dafs unsere Berechnung von der Voraussetzung ausgeht, dafs alles Vanadin vom Hydroxylamin zur Dioxydform reduziert worden sei, und dafs sowohl das Vanadinsesquioxyd wie das Hydroxylamin Kaliumpermanganat reduzieren, so kann man den Schlufs ziehen, dafs die Reaktion

zwischen den beiden Substanzen vollständig gewesen ist und durch die Formel

$$V_2O_3 + NH_3O = V_2O_4 + NH_3$$

ausgedrückt werden kann.

Übrigens ist das Vanadintrioxyd nicht die einzige Substanz, die von Hydroxylamin oxydiert wird. Ich hatte Gelegenheit, zu konstatieren, daſs auch die Sesquioxyde des Titans und des Molybdäns von ihm in die entsprechenden Dioxyde verwandelt werden. Da ich nicht glaube, daſs Reaktionen, in welchen Hydroxylamin als Oxydationsmittel dient, bekannt sind, behalte ich mir deren Studium für die Zukunft vor, indem ich nach und nach alle jene niederen Oxyde untersuchen werde, deren reduzierende Eigenschaften stärker sind als die des Hydroxylamins.

Vanadinrubidiumalaun. $(V_2O_3)(SO_3)_3 + Rb_2O.SO_3 + 24H_2O$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wird Vanadinsäureanhydrid mit Wasser behandelt, welches Schwefelsäure im Verhältnis $V:SO_3$ enthält und die Lösung auf dem Wasserbade unter Zuhilfenahme von Schwefligsäureanhydrid vervollständigt; zur filtrierten blauen Flüssigkeit wird dann die berechnete Menge Rubidiumsulfat gesetzt. Durch Reduktion mit dem negativen Pol des Elementes wird die Flüssigkeit grün und giebt leicht Krystalle, über welche mir Dr. Bartalini folgendes mitteilt:

„Krystallsystem: Regulär, pentagonal-hemiëdrisch (30. Klasse oder diakisdodekaedrische Klasse des kubischen Systems)".

„Beobachtete Formen {111}, {100}, π{210}."

„Durchsichtige Krystalle von bläulich-violetter Farbe. Dimensionen 1—2 mm. Ziemlich ebene und spiegelnde Flächen. Vorherrschende Form {111}, die Formen {100}, π{210} wenig entwickelt, aber stets vorhanden.

	Beobachtet:			Berechnet:
Winkel:	Grenzwert:	Mittel:	*n*	
(100):(001)	89° 51′ — 90° 59′	90° 45′	5	90° 0′
(111):(1̄11)	70° 16′ — 70° 43′	70° 31′	11	70° 32′
(100):(210)	26° 13′ — 26° 37′	26° 28′	7	26° 34′

„Keine Spaltbarkeit. Muscheliger Bruch; glasiger Glanz. Sie zeigten sich im Orthoskop einfach brechend auf fast allen Punkten der untersuchten Schnitte."

Der Rubidiumalaun ist viel weniger löslich als der Ammoniumalaun. Die konz. Lösungen sind grün, die verdünnten sind gelb oder braungelb und werden erst auf Zusatz von Säuren grün. Während die Mutterlaugen des Ammoniumalauns bei Luftzutritt ihre grüne Farbe vollkommen bewahren, auch wenn man sie auf ein ganz kleines Volumen und zu Syrupkonsistenz eindampft, werden die Mutterlaugen des Rubidiumalauns leicht blau. Es scheint also, als ob das Ammoniumsulfat dem Sulfat des Vanadintrioxyds gröſsere Beständigkeit erteile, als das Rubidiumsulfat.

Der Rubidiumalaun verändert sich oberflächlich an der Luft etwas mehr als der Ammoniumalaun und erleidet innerhalb 24 Stunden nicht die leiseste Gewichtsveränderung. Bei 100° verliert er allmählich Wasser und wird gelblichgrün; bei 230° ist er wasserfrei. Über 300° erleidet er tiefgreifende Zersetzung. Wenn er wasserfrei geworden ist, hat er die Eigenschaft, sich in Wasser zu lösen, eingebüſst. Die quantitative Analyse wurde beschränkt auf Vanadin und Wasser, da mir die Bestimmung dieser beiden zum Nachweis der Reinheit genügend schien; denn über die Natur der Verbindung lassen die Darstellungsweise, die physikalischen und geometrischen Eigenschaften und die Reaktionen derselben nicht den geringsten Zweifel.

I. 0.5652 g entfärbten a) 20.2 ccm $^1/_{10}$ Normalpermanganatlösung und nach der Reduktion mit Schwefelsäureanhydrid b) 10.25 ccm derselben Lösung.

II. 0.5562 g verloren bei 230° 0.2214 g.

Daraus ergiebt sich:

	Berechnet:		Gefunden: I.		II.
V_2O_3	150	13.78	a) 13.40	b) 13.60	—
$4SO_3$	320	29.41	—		—
Rb_2O	186	17.10	—		—
$24H_2O$	432	39.71	—		39.80
	1088	100.00			

Vanadincaesiumalaun $V_2O_3.(SO_3)_3 + Cs_2O.SO_3 + 24H_2O$.

Wird auf eine der Darstellung des Rubidiumalauns völlig ähnliche Weise erhalten; man hat nur Rubidiumsulfat durch Caesiumsulfat zu ersetzen:

„Krystallsystem: Regulär, pentagonal-hemiëdrisch (30. Klasse oder diakisdodekaedrische Klasse des kubischen Systems).

Beobachtete Formen {111}, π{210}, {100}.

Krystalle von blaſs-rubinroter in amethystvioletter Farbe, durchscheinend oder halbdurchscheinend, sehr zerbrechlich. Dimensionen 1—2 mm. Flächen eben und spiegelnd. Vorherrschende Form {111}, die Flächen von π {210} sind klein, aber immer vorhanden, die von {100} sehr klein und bei einigen Krystallen gar nicht ausgebildet.

	Beobachtet:		Berechnet:
Winkel:	Grenzwert:	Mittel:	
(111):($\bar{1}$11)	70° 3′ — 70° 43′	70° 27′	70° 32′
(100):(210)	26° 34′ — 26° 39′	26° 36′	26° 34′

Keine Spaltbarkeit. Muscheliger Bruch, glasig metallischer Glanz. Im Orthoskop einfach brechend an fast allen Stellen der untersuchten Schnitte.“

Der Caesiumalaun ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, so daſs der gröſste Teil sich in dem Platinrezipienten absetzt, in welchem die Reduktion durch den negativen Pol ausgeführt wird; in der Hitze löst er sich bedeutend leichter und aus der kochend gesättigten Lösung scheidet er sich beim Erkalten reichlich wieder ab, wodurch die Reinigung dieser Verbindung sehr wesentlich erleichtert wird. Die heiſs bereiteten Lösungen, wenn sie nicht angesäuert werden, sind niemals grün, sondern gelb oder braungelb; die Substanzmenge, welche in Lösung geht, ist zu klein, um eine grüne Flüssigkeit zu geben. Die Krystalle des Caesiumalauns sind an der Luft wenig veränderlich; bei 100° verlieren sie allmählich Wasser und werden bei 230° wasserfrei, wobei sie grüne Farbe annehmen; über 300° erleiden sie tiefgreifende Zersetzung.

I. 1.0599 g entfärbten a) 35.3 ccm $^1/_{10}$ Normalpermanganatlösung und nach Reduktion mit Schwefligsäureanhydrid entfärbten sie 17.9 ccm.

II. 0.7401 g verloren bei 230° 0.2690 g.

III. 0.4944 g verloren 0.1805 g.

Daraus ergiebt sich:

	Berechnet:		Gefunden:			
			I.		II.	III.
V_2O_3	150	12.68	a) 12.49	b) 12.64	—	—
$4\,SO_3$	320	27.05	—		—	—
Cs_2O	281	23.76	—		—	—
$24\,H_2O$	432	36.51	—		36.35	36.50
	1183	100.00				

Es ist zu der Bestimmung des Vanadins in diesem wie in den anderen Alaunen zu bemerken, daſs die mit a) bezeichneten Zahlen

im allgemeinen etwas kleiner sind als die mit b) bezeichneten, infolge einer leichten Oxydation, welche in der sehr kurzen, von der Analyse beanspruchten Zeit stattfindet. Die mit b) bezeichneten Zahlen sind naturgemäfs diejenigen, welche den Gehalt an Vanadin mit gröfserer Genauigkeit angeben.[1]

---

[1] Ich suchte auch die Alaune des Titantrioxyds darzustellen. Ihre Herstellung ist beträchtlich schwieriger als die der Alaune des Vanadintrioxydes. Ich habe zwar schon sichere Anzeichen für ihre Existenz bekommen, doch gelang mir bis jetzt nur die Darstellung des Rubidiumalauns.

Florenz, Laboratorio di Chimica Earmaceutica del R. Istituto Superiore.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. August 1895.

Einige Produkte, die durch Einwirkung von Blei und von Kaliumnitrit auf Bleinitrat entstehen.

Von

FRANZ PETERS.

Einleitung.

PROUST machte im Anfange dieses Jahrhunderts zuerst die Beobachtung, daſs sich metallisches Blei in einer wässrigen Lösung von Bleinitrat beim Erwärmen auflöst, und daſs beim Erkalten der Flüſsigkeit ein Salz in gelben, glänzenden Schuppen anschieſst.

Er erklärte die Bildung des Salzes durch eine Reduktion des Bleioxydes und betrachtete es demnach als ein salpetersaures Bleisuboxyd. THOMSON[1] meinte, es unterschiede sich vom Bleinitrat nur durch ein Übermaſs von Base. J. BERZELIUS[2] studierte im Verlaufe seiner Arkeit über Salpetersäure und salpetersaure Salze die Einwirkung von Blei auf Bleinitratlösung näher. Auſser dem Salze PROUST's, das er für basisch salpetrigsaures Bleioxydul erklärte, stellte er noch zwei andere Verbindungen dar, die er als neutrales salpetrigsaures Bleioxydul und überbasisch salpetrigsaures Bleioxydul bezeichnete. Er beobachtete auch zuerst im Verlaufe der Operation eine Entwickelung von „Salpetergas", dem wenig „Stickgas" beigemengt wäre. Ohne Kenntnis der BERZELIUS'schen Arbeiten beschrieb CHEVREUL[3] in demselben Jahre (1812) die Darstellung und Eigenschaften der erwähnten drei Salze. Das letzte war aber seiner Meinung nach mit dem BERZELIUS'schen nicht identisch, da es eine andere Farbe hatte und durch Einwirkung von 134.5 g Blei auf 100 g Bleinitrat entstand, während sich bei BERZELIUS nur 127 g bezw. 116.5 g Blei gelöst hatten. Sein Salz sollte mehr Base enthalten. Diese Ansicht erwies sich aber als falsch. E. PÉLIGOT[4] erhielt auſser den bis dahin bekannten Ver-

[1] *Thomson, Système de chimie.*
[2] *Gilb. Ann.* **40**, 186; **46**, 157.
[3] *Ann. de Chim.* **83**, 72; **84**, 9.
[4] *Ann. Chim. Phys.* (3) **2**, 87.

bindungen noch ein orangefarbenes Salz, dem er die Zusammensetzung $N_2O_8.7PbO.3HO$ (nach alter Schreibweise) zuerkannte. Die Salze von BERZELIUS und CHEVREUL enthalten nach ihm keine salpetrige, sondern Untersalpetersäure.

Durch die erwähnten Arbeiten waren folgende Salze bekannt geworden:

1) $PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 2PbO_2H_2$ (gelb),
2) $PbN_2O_6 + 3PbN_2O_4 + 4PbO_2H_2$ (gelb),
3) $PbN_2O_4 + PbO_2H_2 + 2PbO$ (fleisch-, rosen-, ziegelrot),
4) $PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 3PbO_2H_2 + 2PbO$ (orange).

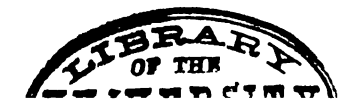
Die erste Verbindung wurde durch Einwirkung eines Atoms Blei auf 1 Molekül Bleinitrat in kochender oder heifser Lösung erhalten; die zweite aus dieser durch Fällen der Hälfte des Bleioxydes mit Schwefelsäure oder durch Einleiten von Kohlensäure in die Lösung, die dritte durch zwölfstündiges Kochen der Lösung eines Moleküls Bleinitrat mit $1^1/_2$ Atomen oder mehr (127 oder 135 $^0/_0$) Blei; unterbrach man das Kochen vorher, so erhielt man ein Gemenge des ersten und des vierten Salzes, aus dem durch siedendes Wasser das erste auszuziehen war; das vierte Salz bildete sich auch beim Kochen der Lösung des ersten mit Bleioxyd. Aufserdem bekamen CHEVREUL und PÉLIGOT durch Einleiten von Kohlensäure in eine heifse Lösung der dritten Verbindung lange, gelbe Prismen des neutralen salpetrigsauren Bleioxydes, von denen sie aber keine Analysen mitteilten.

Wenige Jahre nach PÉLIGOT veröffentlichte TH. BROMEIS[1] seine Arbeit über die durch Einwirkung von Bleinitrat auf Blei entstehenden Salze. Er zeigte wie man durch langdauernde Einwirkung der beiden Stoffe auf einander und durch Behandeln der Lösungen der bekannten Präparate mit metallischem Blei neue Verbindungen erhalten könne.

Aufser den bereits beschriebenen Salzen stellte er folgende dar:

5) $3PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 6PbO_2H_2 + 4PbO$ (hell ziegelrot) durch mehrtägiges Sieden einer Bleinitratlösung über einem grofsen Überschusse von Blei,
6) $PbN_2O_6 + 3PbN_2O_4 + 6PbO_2H_2 + 4PbO$ (orangerot) nach demselben Verfahren wie 4,
7) $PbN_2O_4 + PbO_2H_2$ (goldgelb) durch kurzes Sieden der Lösung des Salzes 1 über Blei,

[1] *Ann. Chem. Pharm.* 72, 38.



8) $PbN_2O_4 + 2PbO$ (feuerrot oder grün) durch mehrstündiges Sieden der Lösung des Salzes 4 über Blei.

N. von Lorenz[1] hat endlich durch Behandeln einer Bleinitratlösung bei 60°—70° oder in der Siedhitze mit Bleimengen, die, auf 1 Molekül Nitrat bezogen, von 1 bis $2^1/_4$ Atom um je $^1/_4$ Atom zunahmen und unter Berücksichtigung der etwa dazwischen entstehenden Produkte eine lange Reihe von Salzen erhalten, von denen folgende an dieser Stelle noch nicht erwähnt sind:

9) $PbN_2O_6 + PbO_2H_2$ (gelblich weifs) durch $^1/_4$- bis $^3/_4$stündige Einwirkung von 31.27 g Blei (1 At.) auf 50 g Bleinitrat (1 Mol.) in •1 l Wasser oder durch $^1/_2$stündiges Kochen derselben Mengen,

10) $3(2PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 3PbO_2H_2) + 2H_2O$ (hellgelb) bei den vorigen Verhältnissen nach $2^1/_2$ Stunden,

11) $3(PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 2PbO_2H_2) + 4H_2O$ (citronengelb) durch vollständige Lösung von 31.27 g Blei in der wässrigen Lösung von 50 g Bleinitrat nach 6 Stunden,

12) $6PbN_2O_6 + 7PbN_2O_4 + 13PbO_2H_2 + 8H_2O$ (dem äusseren Ansehen nach von 11 nicht zu unterscheiden) aus 50 g Bleinitrat und 34 g Blei nach 7 Stunden,

13) $3PbN_2O_6 + 5PbN_2O_4 + 8PbO_2H_2 + 2H_2O$ aus 1 Mol. Bleinitrat und $1^1/_4$At. Blei,

14) $3(PbN_2O_6 + 2PbN_2O_4 + 3PbO_2H_2) + 2H_2O$ (13 ähnlich) aus 50 g Bleinitrat und 42 g Blei,

15) $3(PbN_2O_6 + 3PbN_2O_4 + 4PbO_2H_2) + 2H_2O$ (tiefere Nüance) aus 50 g (1 Mol.) Bleinitrat und 46.9 g ($1^1/_2$ At.) Blei..

Salz 13) hält er mit 1) für identisch, 4) mit seinem $2PbN_2O_6 + 3PbN_2O_4 + 6PbO_2H_2 + 5PbO$, 3) mit seinem $PbN_2O_4 + PbO_2H_2 + 2PbO$, 7) höchst wahrscheinlich mit seinem $PbN_2O_6 + 4PbN_2O_4 + 5PbO_2H_2$ oder $PbN_2O_6 + 5PbN_2O_4 + 6PbO_2H_2$, 6) mit seinem $PbN_2O_6 + 2PbN_2O_4 + 4PbO_2H_2 + 3PbO$ und 8) mit seinem $11PbN_2O_4 + PbO_2H_2 + 20PbO$. Dagegen meint er, dafs 1) in Wirklichkeit mehr salpetrige Säure enthalten müsse als der Formel entspricht; das reine Salz sei 11).

Die Hoffnung, die von v. Lorenz aufgestellten Formeln auf einfachere zurückführen zu können, veranlafste mich, die Produkte, die bei der Einwirkung allmälig steigender Mengen Blei auf siedende wässrige Bleinitratlösung erhalten werden, unter etwas abgeänderter

[1] *Wien. Akad. Ber.* (2. Abth.) 24, 1133.

Konzentration der Lösung und unter genauer Beobachtung der zur Lösung des Bleis erforderlichen Zeit, nochmals zu untersuchen. Daran schlofs ich Versuche über die Einwirkung von Bleioxyd auf kochende Lösungen einiger Salze, die auf dem ersten Wege erhalten werden, und über ihre Umsetzung, sowie über die Wechselzersetzung von Bleinitrat mit Kaliumnitrit. Über den letzteren Gegenstand gab es bis dahin nur eine Angabe LANGS,[1] der aus Bleinitrat und einem bedeutenden Überschufse von Kaliumnitrit das Salz $2PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 6KNO_2 + 3H_2O$ bekommen haben will.

Aufser den meisten der Verbindungen, die durch die früheren Arbeiten bekannt geworden waren, stellte ich eine Reihe neuer dar, sodafs die Zahl der Salze, die nach einer der erwähnten Weisen, öfter auf mehreren Wegen zu erhalten sind, auf 28 stieg. Die Krystallform aller ist sehr ähnlich, und es ist, wie ich in dem letzten Abschnitte eingehender auseinander gesetzt habe, äufserst wahrscheinlich, dafs die Mehrzahl isomorphe Mischungen sind je zweier der Salze: $PbN_2O_6 + PbO_2H_2$, $PbN_2O_6 + 2PbO_2H_2$, $PbN_2O_6 + PbO_2H_2 + 2PbO$, $PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 2PbO_2H_2$, $PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 2PbO_2H_2 + 2PbO$, $PbN_2O_4 + PbO_2H_2$, $PbN_2O_4 + 2PbO$ und $PbN_2O_4 + PbO_2H_2 + 2PbO$.

Darstellung der Salze.

Um Wiederholungen zu vermeiden, soll hier das allgemeine Verfahren angegeben werden. Bleinitrat wurde in ausgekochtem, kochendem Wasser, das sich in einem langhalsigen Kolben befand, gelöst und zu der Lösung auf einmal die berechnete Menge Blei in kleinen, dünnen, durchaus blanken Schnitzeln gesetzt. Dann wurde der Kolben mit einem durchbohrten Korke verschlossen und die Flüfsigkeit auf dem Sandbade in gelindem Kochen erhalten. Das verdampfte Wasser wurde von Zeit zu Zeit durch kochendes, ausgekochtes ersetzt, und der Kolbeninhalt ab und zu tüchtig umgeschüttelt. Die Auflösung des Bleis geht bis zu einem gewissen Zeitpunkte nur langsam von statten, dann sehr schnell, bis nur noch ein verhältnismäfsig kleiner Rückstand übrig bleibt, und schliefslich bis zu dessen vollständigem Verschwinden mit aufserordentlicher Trägheit. Nach der Auflösung wurde die Flüfsigkeit filtriert und in Krystallisationsschalen erkalten gelassen. Einige Male habe ich auch, um die Abkühlung zu verlangsamen, die Schalen in Watte eingepackt, wodurch ich gröfsere Krystalle zu erzielen hoffte. Dem

---

[1] *Sv. Vetensk. Akad. Handl.* (1860); *Jahresber.* (1862), 102.

Augenscheine nach gelang dies auch in manchen Fällen; eine nähere Untersuchung zeigte jedoch, dafs sich nur mehr Krystalle wie unter gewöhnlichen Verhältnissen über einander geschoben hatten. Die Krystalle wurden nach dem Abgiefsen der Mutterlauge mit kaltem ausgekochtem Wasser gut gewaschen, zwischen Fliefspapier abgedrückt und an der Luft völlig getrocknet. In den Fällen, wo ich die Mutterlauge nochmals eindampfte, geschah dies, nachdem sie durch Filtration von übergeschwemmtem erstem Anschufse und von der Bleicarbonatschicht, die sich beim Stehen auf ihr gebildet hatte, befreit war, durch allmähliches Eindampfen im Kolben. Ähnlich verfuhr ich zur Herstellung der Verbindungen, die durch Einwirkung von Bleioxyd auf die vorher erhaltenen Salze entstehen.

Zum Studium der Einwirkung von Kaliumnitrit auf Bleinitrat und auf die nach der ersten Methode dargestellten basischen Salze konnte nicht von dem käuflichen festen Nitrit ausgegangen werden, da dieses einen sehr wechselnden Gehalt an salpetriger Säure besitzt. Ich benutzte deshalb eine Lösung, die im ccm 0.0574 g N_2O_3 enthielt. Auch bei dieser Versuchsreihe kamen nur ausgekochte Lösungen zur Verwendung.

Analytische Methoden.

Zur Bestimmung des Bleis wurde im allgemeinen die Substanz im Porzellantiegel mit überschüfsiger verdünnter Schwefelsäure übergossen, diese auf dem Sandbade abgedampft und der letzte Rest über freier Flamme entfernt. Dann wurde noch einige Minuten schwach geglüht, mit der Vorsicht, dafs die Spitze der Flamme nur gerade den Boden des Tiegels berührte. Dadurch wird eine teilweise Umwandlung des Sulfats in Carbonat vermieden. Nur ganz vereinzelt fällte ich das Blei durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und Alkohol zu der heifsen Salzlösung. Ein Exsikkator ist hier vollständig zu entbehren, der leere Tiegel wird im Arbeitsraume erkalten gelassen, 10 Minuten in die Wage gestellt und dann gewogen. Ebenso verfährt man mit dem Tiegel, wenn er das Bleisulfat enthält.

Salpetrige Säure bestimmt man am genauesten, wie kurze Zeit nach Beendigung meiner Arbeit wieder G. Lunge[1] durch Mitteilung vergleichender Versuche eines seiner Schüler bewiesen hat, durch Oxydation mit Kaliumpermanganat. Doch giebt

---

[1] *Zeitschr. angew. Chem.* 1891, 629.

die Methode, wenn man Kaliumpermanganat bis zur minutenlangen Rotfärbung in die Nitratlösung fliefsen läfst (FELDHAUS-BOECKMANN) zu niedrige und unter einander nicht gut stimmende Resultate, weil etwa entstehendes Stickoxyd zu leicht, ohne oxydiert zu werden, aus der Flüfsigkeit entweichen kann. Auch die Vorsichtsmafsregeln unter denen N. v. LORENZ[1] arbeitete, dürften die Fehler, die der Methode in der ursprünglichen Gestalt anhaften, nicht ganz beseitigen. Ich wandte deshalb die Modifikation an, die G. LUNGE[2] zuerst für die Nitroseanalyse vorgeschlagen hat: Man läfst die Nitritlösung bei 30—40° zu der mit Schwefelsäure angesäuerten Chamäleonlösung fliefsen. Nach der oben erwähnten Mitteilung[3] beträgt bei dieser Arbeitsweise unter Anwendung von Halbnormalchamäleon die Abweichung von den theoretischen Werten $\pm$ 0.1 %, bei Zehntelnormalchamäleon der gröfste Fehler — 0.23, die übrigen bis $\pm$ 0.16 % vom Mittel. Weil ich mit Bleisalzen zu thun hatte, zog ich es vor, mit Salpetersäure statt mit Schwefelsäure anzusäuren. Zuerst wurde immer ein Vorversuch angestellt, um die ungefähr erforderliche Nitritmenge zu ermitteln. Bei den eigentlichen Bestimmungen wurde dann der gröfste Teil des Nitrits zu der kalten Chamäleonlösung gesetzt, darauf diese auf 30—40° erwärmt und zu Ende titriert. Die Nitritlösungen wurden sehr verdünnt angewendet, stets auf 200 ccm aufgefüllt und von einer solchen Konzentration gewählt, dafs die in ihnen enthaltene Menge salpetriger Säure bei allen Versuchen annähernd dieselbe war. Den Titer der Chamäleonlösung, von der zu jeder Bestimmung 10 ccm verwendet wurden, stellte ich, unter Beobachtung der eben angeführten Verhältnisse, mit Silbernitrit. Die im folgenden in Betracht kommenden Titer sind:

1) 1 ccm $KMnO_4$ = 0.0013446 g N_2O_3,
2) 1 „ „ = 0.0013348 „ „ ,
3) 1 „ „ = 0.001319 „ „ ,
4) 1 „ „ = 0.0012886 „ „ ,

Bei der Wiedergabe der Analysenresultate habe ich auf den Titer in der Art hingewiesen, dafs ich seine Zahl als Index den ccm anfügte.

Die Bestimmung der Salpetersäure wurde indirekt ausgeführt, indem erst die Gesamt-Stickstoff-Menge ermittelt, von dieser

[1] *Wien. Akad. Ber.* (2. Abteil.) **24**, 1138.
[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **10**, 1074.
[3] *Zeitschr. angew. Chem.* (1891), 629.

der Nitritstickstoff subtrahiert und aus der Differenz der Salpetersäuregehalt berechnet wurde.

Zur Bestimmung des Gesamtstickstoffes benutzte ich die zuerst von HARCOURT[1] vorgeschlagene, später von J. M. EDER[2] modifizierte Methode. Sie beruht darauf, daſs man den Stickstoff in einer alkalischen Lösung des Salzes durch ein Gemenge von fein granuliertem Zink und Eisenfeilspähnen in Ammoniak überführt, dieses abdestilliert und in überschüſsiger titrierter Zehntelnormalsäure auffängt. Zinkstaub kann man an Stelle des granulierten Zinks nicht verwenden, da die Flüſsigkeit dann bei der Destillation zu stark schäumt. Dieses Schäumen bildet überhaupt einen Übelstand der Methode. Es wird auch bei Anwendung der von J. M. EDER vorgeschlagenen ganz bestimmten Mengen der Reduktionsmaterialien und der Kalilauge, sowie eines Luftstromes nicht immer und nicht mit genügender Sicherheit vermieden. Ich wählte deshalb als Reduktionsgefäſs einen geräumigen (1 l-) Kolben mit doppelt durchbohrtem Korke. Die durch die eine Bohrung gehende Röhre stellte die Verbindung mit dem Kühler und dadurch mit den Absorptionsflaschen her; die durch die andere Bohrung eingeführte reichte bis zum Boden des Kolbens und diente zum Einleiten von Wasserdampf. Gleichzeitig konnte von einem Gasometer aus ein Luftstrom durch den Apparat geschickt werden. Die Absorptionsgefäſse bestanden aus zwei kleinen Erlenmeyerschen Kolben mit doppelt durchbohrten Stopfen. Das vom Kühler kommende Rohr reichte gerade durch den Stopfen des ersten Kolbens hindurch, während das durch die zweite Bohrung eingeführte im ersten Kolben einige cm vom Boden abblieb und im zweiten ihn berührte. Durch diese Anordnung wird ein Hinüberpressen der vorgeschlagenen Säure aus dem ersten in das zweite Absorptionsgefäſs und bei nachlassendem Gasdrucke ein Zurücksteigen im entgegengesetzten Sinne vermieden, so daſs das eine Ende der ⊓ Röhre beständig in die Säure taucht. Bei den notwendigen Schlauchverbindungen ist darauf zu sehen, daſs stets Glas an Glas stöſst. In den Reduktionskolben kam das trockene Salz. Dazu wurden auf etwa 0.07 g Stickstoff 50 g fein granuliertes Zink, 25 g Eisenfeile, 50 ccm Wasser und etwas Paraffin gesetzt. Letzteres soll bei der späteren Destillation ein Schäumen verhindern. Dann wurden 8—10 g Kalium-

[1] *Journ. chem. Soc.* 15, 385.
[2] *Zeitschr. anal. Chem.* **16**, 309.

hydroxyd hinzugefügt, schnell der Kork aufgesetzt und die Verbindung mit dem Kühler hergestellt. Schon vorher mufs man das Dampfzuleitungsrohr durch Schlauch und Quetschbahn verschliefsen und die mit der Zehntelnormalsäure beschickten ERLENMEYER'schen Kölbchen mit dem Kühler verbinden, damit durch den sich sofort entwickelnden Wasserstoff kein Ammoniak unabsorbiert mitgerissen werden kann. Man läfst nun einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Enthält die angewendete Salzmenge etwa 0.07 g Stickstoff, so genügen 1—2 Stunden; doch habe ich zur Kontrole in den meisten Fällen wenigstens die eine Probe über Nacht stehen lassen. Kann man annehmen, dafs die Reduktion der Stickstoffsäuren zu Ammoniak vollendet ist, so wird der Kolben auf dem Sandbade bis zum Schmelzen des Paraffins erhitzt, dann die Flamme entfernt und weiter mit Wasserdampf überdestilliert, wie es zuerst von FR. RÜDORFF vorgeschlagen wurde. Nach etwa $^1/_2$ Stunde wird die Destillation, während welcher noch ein Luftstrom durch den Apparat geleitet werden kann, unterbrochen, das Kühlerrohr nachgespült und die überschüfsige Säure mit Methylorange als Indikator zurücktitriert.

Vorgeschlagen wurde stets Salpetersäure. Ihre Titer waren folgende:

1) 1 ccm HNO_3 = 0.005963 g,
2) 1 „ „ = 0.00695 g,
3) 1 „ „ = 0.0062842 g.

Die dem Titer entsprechende Zahl wurde bei den nachstehenden Versuchsergebnissen den neutralisierten ccm HNO_3 als Index angefügt.

Das in der Form von Hydroxyl in den zu untersuchenden Verbindungen enthaltene Wasser ist bisher nicht bestimmt worden. Folgende Methode ergiebt es aber. Die Lösung der Salze in ausgekochtem Wasser wird siedend mit einer gemessenen Menge überschüfsiger titrierter Salpetersäure versetzt, unter Einleiten von Kohlensäure zur Vertreibung der salpetrigen Säure einige Zeit gekocht, abgekühlt und mit titrierter Kalilauge bis zur Lachsfärbung versetzt. Zieht man von der im Ganzen verbrauchten Menge Salpetersäure die zur Oxydation des Nitrits nötige ab, die aus dem gefundenen N_2O_3-Gehalte des angewendeten Salzes berechnet werden kann, so hat man die Menge Salpetersäure, die zur Überführung des Hydroxydes in Nitrat erforderlich ist. Aus ihr kann man die als Hydroxyl in der Verbindung enthaltene Wassermenge berechnen.

Werden die einzelnen Manipulationen ohne Unterbrechung, möglichst rasch hinter einander ausgeführt, so erhält man auf 0.2—0.3 % genaue Resultate.

Nicht anwendbar ist natürlich, streng genommen, die Methode bei den Salzen, die aufser Bleihydroxyd noch Bleioxyd als solches enthalten. Aber, abgesehen davon, dafs sie ein Kriterium bildet, ob eine solche Verbindung wirklich vorliegt, ist sie auch hier insofern nicht ohne Nutzen, als man aus den nach Berücksichtigung der salpetrigen Säure gefundenen g Salpetersäure die an O und OH gebundene Menge Blei und demnach auch ihr Verhältnis zu der als Nitrat und Nitrit in dem Salze vorhandenen ausrechnen kann. Ein gewisser Wert der Methode in diesem Falle besteht ferner darin, dafs sie auch hier noch zur Ermittelung des Hydroxyl-Wasser-Gehaltes herangezogen werden kann, wenn man die am Schlufse erhaltene Salpetersäuremenge in dem Verhältnisse verkleinert, in dem der Formel nach O und OH zu einander stehen und den so gefundenen Wert der Wasserberechnung zu Grunde legt. Die dergestalt ermittelten Prozentzahlen haben zwar nicht den Wert der ausschliefslich durch Analyse gefundenen, sind aber immerhin zur Beurteilung der Richtigkeit der aufgestellten Formel von einiger Bedeutung.

Der Krystallwassergehalt wurde nicht bestimmt.

Einwirkung von metallischem Blei auf wässrige Bleinitratlösung.

1) 50 g Bleinitrat, 4.6 g Blei (**$7PbN_2O_6$:1Pb**), 1 l Wasser von 60—70°. Weifse, perlmutterglänzende Blättchen.

0.7727 g Substanz. NH_3 neutralisierte 27.23 ccm $HNO_3(3)$ = 18.98 % N_2O_5. N_2O_3 war nicht vorhanden, da Chamäleonlösung nicht reduziert wurde.

Das erhaltene Salz ist demnach: **$PbN_2O_6 + PbO_2H_2$**

N_2O_5 Gefunden: 18.90 Berechnet: 18.98

2) 50 g Bleinitrat, 7.8 g Blei (**$4PbN_2O_6$:1Pb**), $1\frac{1}{2}$ ($\frac{3}{4}$) l Wasser, $4\frac{1}{2}$ (2) Stunden. Die Flüfsigkeit färbt sich nur sehr allmählich, sodafs sie in dem ersten Viertel der zur vollständigen Lösung des Bleis nötigen Zeit nur einen schwach gelben Schein besitzt. Die endgültige Färbung steht an Intensität hinter der mit weit mehr (33—39 g) Blei erhaltenen dem Augenscheine nach nicht zurück. Schwach gelbliche, spitze rhombische Krystalle oder lichtstrohgelbe, pfriemförmige, wenig glänzende Aggregationen. Letztere Modifikation wurde bei Anwendung von $1\frac{1}{2}$ l, erstere bei Anwendung von $\frac{3}{4}$ l Wasser erhalten. Die Mutterlauge ($1\frac{1}{2}$ l), die stark gelb ge-

färbt ist, giebt, auf die Hälfte eingedampft, ganz ähnliche Aggregationen. Sie haben, wie die Zahl unter a) zeigt, dieselbe Zusammensetzung wie der erste Anschufs.

0.7768 (0.9791)[1] g Substanz gaben 0.8203 (1.0378) g $PbSO_4$ = 77.70 (77.98) °/₀ PbO.

0.8330 g Substanz a) gaben 0.8821 g $PbSO_4$ = 77.91 °/₀ PbO.

0.5097 (0.4423) g Substanz Zur Überführung des Hydroxyds in Nitrat gebraucht 16.92 (14.78) ccm HNO_3(²) = 3.29 (3.32) °/₀ H_2O.

Diese Resultate ergeben die Formel:

$$PbN_2O_6 + PbO_2H_2$$

		Gefunden:			Berechnet:
			a.	Mittel	
PbO	77.70	77.98	77.91	77.86	77.95
H_2O (Hydroxyl-)	3.29	3.32		3.31	3.15

3) 25 g Bleinitrat, 7.8 g Blei ($2PbN_2O_6$:1Pb), $^1/_4$ l Wasser, 1 Stunde. Die Lösung war nur schwach getrübt. Eine Probekrystallisation zeigte unter dem Mikroskope Rhomboëder, die vorwogen, und Tafeln, deren Zahl beim Stehenlassen der Lauge über Nacht zunahm. Bei einem erneuten Versuche wurden deshalb folgende Bedingungen innegehalten:

50 g Bleinitrat, 15.6 g Blei, $1^1/_2$ l Wasser von 65—70°, $4^1/_2$ Stunden. Gesammelt und analysiert wurden nur die hellgelben, stark perlmutterglänzenden Schüppchen, die sich bei einer Temperatur der Lösung zwischen 70° und 35° ausschieden. Bei weiterem Abkühlen der bei 35° abgegofsenen Flüfsigkeit wurde wieder ein Gemenge erhalten.

0.6011 (0.6400) g Substanz lieferten 0.6403 (0.6793) g $PbSO_4$ = 78.37 (78.09) °/₀ PbO.

0.7022 (1.2840) g Substanz. NH_3 neutralisierte 25.89 (46.00) ccm HNO_3(²) = 5.16 (5.02) °/₀ N.

0.3656 (0.5940; 0.5777; 0.4919) g Substanz. Verbraucht: 148.55 (97.07 99.25; 109.45) ccm (²) = 4.92 (4.63; 4.66; 4.96) °/₀ N_2O_3.

4.94 (4.65) °/₀ N_2O_3 = 1.82 (1.72) °/₀ N, mithin ist vorhanden Nitrat-N = 3.34 (3.30) °/₀ = 12.85 (12.70) °/₀ N_2O_5.

Nach diesen Prozentzahlen läfst sich für das Salz die Formel aufstellen:

$$2PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 3PbO_2H_2 + 2H_2O$$

---

[1] Die bei Angabe der Analysen in Klammern stehenden Zahlen gelten für die Kontrolversuche.

	Gefunden:				Mittel:	Berechnet:
PbO	78.37	78.09	—	—	78.23	77.77 %
N_2O_5	12.85	12.70	—	—	12.78	12.57 „
N_2O_3	4.92	4,63	4.66	4.96	4.79	4.43 „
H_2O (Hydroxyl-)	—	—	—	—	—	3.14 „
H_2O (Krystall-) .	—	—	—	—	—	2.09 „
						100.00 %
N	5.16	5.02	—	—	5.09	4.90

Läſst man die bei 35° abgegoſsene Mutterlauge einen Tag bei gewöhnlicher Temperatur stehen, trennt dann die Flüſsigkeit von den ausgeschiedenen Krystallen und dampft sie 2 Stunden lang auf die Hälfte ein, so erhält man weiſse, glänzende Blättchen neben pfriemförmigen Aggregationen (vgl. 2).

0.9398 g Substanz ergaben 0.9960 g $PbSO_4$ = 78,02 % PbO.

Aussehen und Analyse erwiesen also diesen Anschuſs als

$$PbN_2O_6 + PbO_2H_2$$

	Gefunden:	Berechnet:
PbO	78.02	77.95

4) 50 g Bleinitrat, 19.6 g Blei ($8PbN_2O_6:5Pb$), $1^1/_2$ l Wasser, $6^1/_2$ Stunden. Auch hier wird die Flüſsigkeit erst nach etwa $^3/_4$ Stunden einigermaſsen deutlich gelb. Ziemlich groſs ausgebildete, schwefelgelbe, stark glänzende Krystalle, die sich häufig zu schuppigen Aggregaten übereinanderschieben.

1.0433 (0.7473; 0.6084) g Substanz ergaben 1.1052 (0.7937; 0.6458) g $PbSO_4$ = 77.94 (78.14; 78.10) % PbO.

1.6450 (0.8255) g Substanz. NH_3 neutralisierte 51.87 (26) ccm HNO_3([a]) = 4.88 (4.88) % N.

0.4509 (0.4198; 0.4155) g Substanz. Verbraucht 118.4 (126.4; 129.15) ccm ([1]) = 5.04 (5.07; 5.01) % N_2O_3.

5.04 % N_2O_3 = 1.86 % N, mithin Nitrat-N = 3.02 % = 11.62 (11.62) % N_2O_5.

0.3489 (0.2983) g Substanz. Im Ganzen verbraucht 14.89 (12.94) ccm HNO_3 ([a]) = 0.103485 (0.089933) g HNO_3. Zur Oxydation von 5.04 % N_2O_3 sind nötig 0.029141 (0.024915) g HNO_3, sodaſs zur Überführung des Hydroxyds in Nitrat verbraucht wurden: 0.074344 (0.065018) g HNO_3, die entsprechen 3.04 (3.11) % H_2O.

Aus diesen Werten folgt die Formel

$$5PbN_2O_6 + 3PbN_2O_4 + 8PbO_2H_2 + 6H_2O.$$

	Gefunden:			Mittel:	Berechnet:
PbO	77.94	78.14	78.10	78.06	77.75 %
N_2O_5	11.62	11.62	—	11.62	11.78 „
N_2O_3	5.04	5.07	5.01	5.04	4.98 „
H_2O (Hydroxyl-)	3.04	3.11	—	3.08	3.14 „
H_2O (Krystall-) .	—	—	—	—	2.35 „
					100.00 %
N	4.88	4.88	—	4.88	4.90

5) 50 g Bleinitrat, 23,5 g Blei ($4PbN_2O_6:3Pb$), $1^1/_2$ l Wasser, $2^1/_4$ Stunden. Tafelförmige Kryställchen, deren Farbe eine etwas andere Nüance als die der unter 4) zeigt, und die weniger stark glänzen.

1.3374 g Substanz lieferten 1.4136 g $PbSO_4$ = 77.77 % PbO.

2.0357 (1.6017) g Substanz. NH_3 neutralisierte 72.32 (56.30) ccm HNO_3(*) = 4.97 (4.92) % N.

0.5205 (0.3858) g Substanz. Verbraucht 99.27 (130.18) ccm (*) = 5.17 (5.32) % N_2O_3.

5.32 (5.17) % N_2O_3 = 1.96 (1.91) % N, mithin Nitrat-N = 3.01 (3.01) % = 11.58 (11.58) % N_2O_5.

Die gefundenen Analysenresultate weichen nur wenig von denen des Salzes 4) ab, stimmen aber genauer mit der Formel überein:

$$3PbN_2O_6 + 2PbN_2O_4 + 5PbO_2H_2 + 4H_2O$$

	Gefunden:		Mittel:	Berechnet:
PbO	77.77	—	77.77	77.74 %
N_2O_5	11.58	11.58	11.58	11.31 „
N_2O_3	5.32	5.17	5.25	5.30 „
H_2O (Hydroxyl-)	—	—	—	3.14 „
H_2O (Krystall-) .	—	—	—	2.51 „
				100.00 %
N	4.97	4.92	4.95	4.90

6) 50 g Bleinitrat, 27.4 g Blei ($8PbN_2O_6:7Pb$), $1^1/_2$ l Wasser, $2^1/_2$ Stunden. Die Flüfsigkeit wurde fast sofort nach dem Eintragen des Bleis gelblich und trübte sich nur zum Schlufse ein wenig. Die Krystallisation begann erst nach etwa 1 Stunde und lieferte Tafeln, die sich zu ziemlich grofsen schuppenförmigen Bildungen übereinanderlagerten und dem äufseren Ansehen nach nicht von 5) zu unterscheiden waren.

0.7125 (1.2294) g Substanz gaben 0.7517 (1.2987) g $PbSO_4$ = 77.62 (77.72) % PbO.

1.2749 (1.1803) g Substanz, NH_3 neutralisierte 40.39 (37.11) ccm HNO_3(*) = 4.90 (4.87) % N.

0.3101 (0.6235) g Substanz. Verbraucht 129.1 (65.02) ccm (*) = 6.67 (6.59) % N_2O_3.

6.67 (6.59) % N_2O_3 = 2.46 (2.43) % N, mithin Nitrat-N = 2.44 (2.44) % = 9.39 (9.39) % N_2O_5.

1.0593 (0.8607; 0.6589; 0.5067) g Substanz. Im Ganzen verbraucht 47.16 (39.59; 29.8; 23.1) ccm HNO_3(*) = 0.327761 (0.27515; 0.20711; 0.160545) g HNO_3. Zur Oxydation von 6.63 % N_2O_3 sind nötig 0.116386 (0.094566; 0.072394; 0.055672) g HNO_3, so dafs zur Überführung des Hydroxyds in Nitrat verbraucht wurden 0.211375 (0.180584; 0.134716; 0.104873) g HNO_3, die entsprechen 2.85 (3.00; 2.92; 2.96) % H_2O.

Aus diesen Zahlen mufs folgende Formel gefolgert werden:

$$PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 2PbO_2H_2 + 2H_2O$$

	Gefunden:				Mittel:	Berechnet:
PbO	77.62	77.72	—	—	77.67	77.68 %
N_2O_5	9.39	9.39	—	—	9.39	9.42 „
N_2O_3	6.67	6.59	—	—	6.63	6.63 „
H_2O (Hydroxyl-)	2.85	3.00	2.92	2.96	2.92	3.14 „
H_2O (Krystall-) .	—	—	—	—	—	3.13 „
						100.00 %
N	4.90	4.87	—	—	4.89	4.89 „

7) 50 g Bleinitrat, 31.3 g Blei ($1PbN_2O_6 : 1Pb$), $1^1/_2$ l Wasser, $2^1/_2$ Stunden. Aus der Lösung begannen nach etwa 1 Stunde grofse, schwefelgelbe, stark glänzende Krystallaggregationen anzuschiefsen, deren Menge sich über Nacht stark vermehrte. Die Mutterlauge war farblos.

0.6559 (0.6227) g Substanz gaben 0.6944 (0.6593) g $PbSO_4$ = 77.90 (77.90) % PbO.

1.0263 (0.8730) g Substanz. NH_3 neutralisierte 33.29 (28.48) ccm HNO_3 (²) = 5.02 (5.05) % N.

0.4356 (0.3097; 0.2570) g Substanz. Verbraucht 87.55 (124.7; 149.02) ccm (²) = 7.00 (6.91; 6.97) % N_2O_3.

6.91 (6.97) % N_2O_3 = 2.55 (2.57) % N, mithin Nitrat-N = 2.47 (2.48) % = 9.50 (9.54) % N_2O_5.

0.9138 (1.3900; 0.5152; 0.7421) g Substanz. Im Ganzen verbraucht 42.01 (60.89; 23.51; 33.7) ccm HNO_3 (²) = 0.29197 (0.423185; 0.163395; 0.234215) g HNO_3. Zur Oxydation von 6.91 % N_2O_3 sind nötig 0.10464 (0.15917; 0.058996; 0.084979) g HNO_3, so dafs zur Umwandlung des Hydroxyds in Nitrat verbraucht wurden 0.18733 (0.264015; 0.104399; 0.149236) g HNO_3, die entsprechen 2.93 (2.71; 2.89; 2.87) % H_2O.

Die Formel des Salzes ist also dieselbe wie die unter 6) nämlich:

$$PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 2PbO_2H_2 + 2H_2O$$

	Gefunden:				Mittel:	Berechnet:
PbO	77.90	77.90	—	—	77.90	77.68 %
N_2O_5	9.50	9.54	—	—	9.52	9.42 „
N_2O_3	6.97	6.91	7.00	—	6.96	6.63 „
H_2O (Hydroxyl-)	2.87	2.89	2.71	2.93	2.85	3.14 „
H_2O (Krystall-) .	—	—	—	—	—	3.13 „
						100.00 %
N	5.02	5.05	—	—	5.04	4.89 „

8) 50 g Bleinitrat, 39.1 g Blei ($4PbN_2O_6 : 5Pb$), 2 l Wasser, $4^1/_2$ Stunden. Die gröfste Menge des Bleis war schon nach etwa 2 Stunden gelöst. Die Lösung wurde im Kolben auf $1^3/_4$ l eingedampft und gab dann a) beim langsamen Abkühlen in Watte

stark glänzende, citronengelbe Tafeln, b) beim Erkalten und 2tägigen Stehen bei gewöhnlicher Temperatur stark glänzende, schwefelgelbe Tafeln. Unter dem Mikroskop betrachtet stellten sich beide Anschüfse als ein Gemenge von zweierlei Krystallen heraus. Die einen gehörten offenbar dem Salze $PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 2PbO_2H_2 + 2H_2O$ an; die anderen waren wie jene rhombisch, aber dicker und viel weniger durchsichtig.

Wurden die schwach gelblich gefärbten Mutterlaugen auf etwa die Hälfte eingedampft, so erhielt ich eine geringe Menge orangegelber, glänzender Kryställchen, von denen die aus der Lauge a), die im folgenden mit aa) bezeichnet sind, schuppig aggregiert, die aus der Lauge b), unter bb) aufgeführten, einzeln ausgebildet waren.

aa.

0.3937 g Substanz. NH_3 neutralisierte 13.71 ccm HNO_3 (2) = 5.39 % N.
0.2866 g Substanz. Verbraucht 99.55 ccm (1) = 9.43 % N_2O_3.
9.43 % N_2O_3 = 3.48 % N, mithin Nitrat-N = 1.91 % = 7.35 % N_2O_5.

Soweit aus diesen beiden Bestimmungen überhaupt ein Schlufs auf die Zusammensetzung des Salzes gestattet ist, mufs ihm die Formel zugeschrieben werden:

$$PbN_2O_6 + 2PbN_2O_4 + 3PbO_2H_2$$

	Gefunden:	Berechnet:
N_2O_5	7.35	6.54 %
N_2O_3	9.43	9.21 „
N	5.39	5.10 „

bb.

0.3487 g Substanz lieferten 0.4709 g $PbSO_4$ = 78.26 % PbO.
1.0470 g Substanz, NH_3 neutralisierte 27.52 ccm HNO_3 (2) = 4.07 % N.
0.3267 g Substanz. Verbraucht 98.4 ccm (1) = 8.37 % N_2O_3.
8.37 % N_2O_3 = 3.09 % N, mithin Nitrat-N = 0.98 % = 3.77 % N_2O_5.
0.3942 g Substanz. Im ganzen verbraucht 19.22 ccm HNO_3 (2) = 0.133579 g HNO_3. Zur Oxydation von 8.37 % N_2O_3 sind nötig 0.054678 g HNO_3, so dafs zur Umwandlung des Hydroxyds in Nitrat verbraucht wurden 0.078901 g HNO_3, die entsprechen 2.86 % H_2O.

Aus diesen Zahlen folgt die Formel:

$$PbN_2O_6 + 3PbN_2O_4 + 6PbO_2H_2 + 10H_2O$$

	Gefunden:	Berechnet:
PbO	78.26	78.12 %
N_2O_5	3.77	3.79 „
N_2O_3	8.37	8.00 „
H_2O (Hydroxyl-)	2.86	3.78 „
H_2O (Krystall-)	—	6.31 „
		100.00 %
N	4.07	3.94 „

Gegen diese Formel spricht vor allem die sonst niemals erhaltene grofse Differenz von 0.9 % zwischen dem berechneten und dem gefundenen Hydroxylwassergehalt. Doch geben andere Formeln (z. B. $PbN_2O_6 + 3PbN_2O_4 + 5PbO_2H_2 + 7H_2O$) neben einem nur wenig mehr angenäherten Wert des letzteren (3.52 %) eine so bedeutende Abweichung von dem gefundenen Salpetrigsäuregehalt (8.92 %), dafs ich vorzog, die zuerst gegebene Formel beizubehalten.

9) 50 g Bleinitrat, 46.9 g Blei (**$2PbN_2O_6$:3Pb**), 1½ l Wasser, 4 Stunden. Die Flüssigkeit blieb in den ersten 1¼ Stunden rein dunkelgelb, wurde dann schmutzig — nach 1½ Stunden war die gröfste Menge des Bleis gelöst — und allmählich heller gelb. Bei einer zweiten Darstellung des Salzes, bei der weniger häufig umgeschüttelt wurde, war die Lösung noch nach 3½ Stunden gelb und klar und verschwand das ganze Blei erst nach 7 Stunden. Aus beiden Laugen krystallisierten ziemlich kleine, glänzende, orangefarbige Krystalle, die eine etwas rötere Nüance als die unter 8 aa) und 8 bb) beschriebenen zeigten. Bei der zweiten Darstellung erhielt ich neben ihnen 2 kleine grüngelbe Krystalle, die entfernt wurden.

1.1919 (0.8262; 0.9219) g Substanz gaben 1.3871 (0.9622; 1.0760) g $PbSO_4$ = 85.63 (85.69; 85.87) % PbO.

1.2590 (1.1260; 1.3469) g Substanz. NH_3 neutralisierte 29.43 (26.68; 31.54) ccm HNO_3 [2] = 3.62 (3.67; 3.63) % N.

0.4364 (0.3668; 0.3747) g Substanz. Verbraucht 111.65 (131.85; 131.9) ccm [1] = 5.52 (5.56; 5.44) % N_2O_3.

5.52 (5.56; 5.44) % N_2O_3 = 2.04 (2.05; 2.01) % N, mithin Nitrat-N = 1.58 (1.62; 1.62) % = 6.08 (6.23; 6.23) % N_2O_5.

0.4294 (0.5497) g Substanz. Im ganzen verbraucht 25.39 (32.42) ccm HNO_3 [2] = 0.176460 (0.225319) g HNO_3. Zur Oxydation von 5.54 % N_2O_3 sind nötig 0.039423 (0.050467) g HNO_3, so dafs zur Umwandlung des Hydroxyds und Oxyds in Nitrat verbraucht wurden 0.137037 (0.174852) g HNO_3. Davon kommt nach der Formel auf das Hydroxyd die Hälfte = 0.068518 (0.087426) g HNO_3, die entsprechen 2.28 (2.27) % H_2O.

Aus diesen Analysenresultaten ergiebt sich die Formel:

$$PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 2PbO_2H_2 + 2PbO$$

	Gefunden:			Mittel:	Berechnet:
PbO	85.69	85.63	85.87	85.73	85.86 %
N_2O_5	6.08	6.23	6.23	6.18	6.94 „
N_2O_3	5.52	5.56	5.44	5.51	4.89 „
H_2O (Hydroxyl-)	2.28	2.27	—	2.28	2.31 „
	99.57	99.69	—	99.70	100.00 %
N	3.62	3.67	3.63	3.64	3.61 „

Der etwas zu hoch gefundene N_2O_3-Gehalt ist jedenfalls dadurch zu erklären, dafs dem Salze noch etwas Mutterlauge anhaftete, in der, wie gleich gezeigt werden soll, eine Verbindung mit bedeutend höherem Nitritgehalte vorhanden ist.

Wurde nämlich die gelblich gefärbte Mutterlauge auf etwa die Hälfte eingedampft, so wurde sie dem Augenscheine nach allmälich viel gelber und lieferte stark glänzende, citronengelbe Prismen, die zum Teil breiter (tafelförmig) ausgebildet waren (a). Dieselben Krystalle, mehrfach um einen gemeinsamen Mittelpunkt angeordnet, wurden bei nochmaligem Einengen der Mutterlauge des Salzes a) erhalten (aa).

a.

0.6480 (0.6040) g Substanz lieferten 0.7102 (0.6597) g $PbSO_4$ = 80.64 (80.36) % PbO.

0.5366 g Substanz. NH_3 neutralisierte 18.6 ccm HNO_3 (2) = 5.37 % N.

0.2290 g Substanz. Verbraucht 111.75 ccm (1) = 10.51 % N_2O_3.

10.51 % N_2O_3 = 3,88 % N, mithin Nitrat-N = 1.49 % = 5.73 % N_2O_5.

0.3770 g Substanz. Im ganzen verbraucht 20.58 ccm HNO_3 (2) = 0.143031 g HNO_3. Zur Oxydation von 10.51 % N_2O_3 sind nötig 0.065662 g HNO_3, so dafs zur Umwandlung des Hydroxyds in Nitrat verbraucht wurden 0.077369 g HNO_3, die entsprechen 2.93 % H_2O.

aa.

0.6285 g Substanz gaben 0.6883 g $PbSO_4$ = 80.58 % PbO.

Diese Zahlen deuten auf die Formel:

$$PbN_2O_6 + 3PbN_2O_4 + 4PbO_2H_2$$

	Gefunden: a.	aa.		Mittel:	Berechnet:
PbO	80.64	80.36	80.58	80.53	81.37 %
N_2O_5	5.73	—	—	5.73	4.93 „
N_2O_3	10.51	—	—	10.51	10.41 „
H_2O (Hydroxyl-)	2.93	—	—	2.93	3.29 „
	99.81	—	—	99.70	100.00 %
N	5.37	—	—	5.37	5.13 „

10) 50 g Bleinitrat, 62.5 g Blei ($1PbN_2O_6 : 2Pb$; das zur Bildung des Salzes erforderliche Verhältnis ist [s. weiter unten] **$4PbN_2O_6 : 6—7Pb$**), 2 l Wasser, $6^1/_2$ Stunden. Die Flüssigkeit wurde bald ziemlich trübe und allmählich hellgelb. Das meiste Blei war schon nach 2 Stunden gelöst. Nach $6^1/_2$ Stunden langem Kochen war ein Teil noch ungelöst; von diesem wurde abgegossen und die Flüssigkeit zur Krystallisation hingestellt. Unter dem Mikroskope betrachtet, bestand der Anschufs aus rotbraunen Krystallen, deren Form kaum zu erkennen war (anscheinend war sie tafelförmig) und

aus weifsen Blättchen. Dieses Gemenge wurde mit so viel kochendem Wasser behandelt, dafs ein Teil noch ungelöst blieb. Aus der ziemlich farblosen Lösung schossen orangenfarbene, nadelförmige Krystalle an, die einheitlich waren.

0.7325 (1.6743; 1.0365) g Substanz gaben 0.8633 (1.9758; 1.2207) g $PbSO_4$ = 86.71 (86.83; 86.65) % PbO.

0.8377 (0.7328) g Substanz. NH_3 neutralisierte 19.30 (17.75) ccm HNO_3 (²) = 3.57 (3.56) % N.

0.3588 (0.3491; 0.2872) g Substanz. Verbraucht 123.65 (128.45; 156.07) ccm (²) = 6.02 (5.95; 5.96) % N_2O_3.

5.99 % N_2O_3 = 2.21 % N, mithin Nitrat-N = 1.36 (1.35) % = 5.23 (5.19) % N_2O_5.

0.4885 (0.7485; 1.3612) g Substanz. Im ganzen verbraucht 29.93 (44.96; 83.04) ccm HNO_3 (²) = 0.208014 (0.312472; 0.577128) g HNO_3. Zur Oxydation von 5.99 % N_2O_3 sind nötig 0.048491 (0.07430; 0.135120) g HNO_3, so dafs zum Überführen des Oxyds und Hydroxyds in Nitrat verbraucht wurden 0.159523 (0.238172; 0.442008) g HNO_3. Davon kommen nach der Formel auf das Hydroxyd $^5/_{11}$, also 0,07251 (0.10826; 0.20091) g HNO_3, die entsprechen 2.12 (2.07; 2.11) % H_2O.

Auf Grund dieser Zahlen ist die Zusammensetzung des Salzes durch folgende Formel auszudrücken:

$$2PbN_2O_6 + 3PbN_2O_4 + 5PbO_2H_2 + 6PbO$$

	Gefunden:			Mittel:	Berechnet:
PbO	86.71	86.83	86.65	86.78	86.97 %
N_2O_5	5.23	5.19	—	5.21	5.27 „
N_2O_3	6.02	5.95	5.96	5.98	5.57 „
H_2O (Hydroxyl-)	2.12	2.07	2.11	2.10	2.19 „
	100.08	100.04	—	100.02	100.00 %
N	3.57	3.56	—	3.57	3.42 „

Vergleicht man die Zusammensetzung dieses Salzes mit der des folgenden, so ist klar, dafs zu seiner Bildung weniger als 7 Pb auf $4PbN_2O_6$ gebraucht wurden.

11) 50 g Bleinitrat, 54.7 g Blei (**$4PbN_2O_6 : 7Pb$**), $1^1/_2$ l Wasser, $8^1/_2$ Stunden. In den ersten 2 Stunden war die Flüssigkeit dunkelgelb, wurde dann heller und schmutzig, trübte sich nach 3 Stunden, wo sich bereits die gröfste Menge des Bleis gelöst hatte, und hellte sich hernach immer mehr auf, so dafs sie schliefslich hellgelb war. Das Filtrat wurde beim Abkühlen schnell sehr trübe. Nach zweistündigem Stehen begann die Abscheidung kleiner, schwachglänzender, orangefarbener, tafelförmiger Krystalle, die einen bedeutend röteren Farbenton als die unter 9) beschriebenen hatten und in Wasser sehr schwer löslich waren.

1.5455 (1.2940; 1.0940) g Substanz gaben 1.8252 (1.5300; 1.2947) g $PbSO_4$ = 86.89 (86.99; 87.07) % PbO.

1.2603 (1.0097) g Substanz. NH_3 neutralisierte 28.22 (23.07) ccm HNO_3 (²) = 3.47 (3.54) % N.

0.3288 (0.3562; 0.3493; 0.3973) g Substanz. Verbraucht 129.75 (122.95; 122.1; 105.01) ccm (¹) = 6.30 (6.14; 6.31; 6.44) % N_2O_3.

6.30 % N_2O_3 = 2.33 % N, mithin Nitrat-N = 1.14 (1.21) % = 4.39 (4.66) % N_2O_5.

0.5469 (0.5600) g Substanz. Im ganzen verbraucht 34.03 (34.9) ccm HNO_3(²) = 0.236509 (0.242555) g HNO_3. Zur Oxydation von 6.22 % N_2O_3 sind nötig 0.056373 (0.057723) g HNO_3, so dafs zur Umwandlung von Hydroxyd und Oxyd in Nitrat verbraucht wurden 0.180136 (0.184832) g HNO_3. Davon kommen nach der Formel auf das Hydroxyd $^3/_7$, also 0.077201 (0.079214) g HNO_3, die entsprechen 2.02 (2.02) % H_2O.

Nach diesen Analysenresultaten läfst sich die Formel aufstellen:

$$PbN_2O_6 + 2PbN_2O_4 + 3PbO_2H_2 + 4PbO + H_2O$$

	Gefunden:				Mittel:	Berechnet:
PbO	86.89	86.99	87.07	—	86.98	87.03 %
N_2O_5	4.66	4.39	—	—	4.53	4.22 „
N_2O_3	6.30	6.31	6.14	6.44	6.30	5.94 „
H_2O (Hydroxyl-)	2.02	2.02	—	—	2.02	2.11 „
H_2O (Krystall-) .	—	—	—	—	—	0.70 „
						100.00 %
N	3.54	3.47	—	—	3.51	3.29 „

Wurde die schwach gelb gefärbte Mutterlauge dieses Salzes auf etwa den dritten Teil eingedampft, so färbte sie sich stärker gelb und liefs beim Abkühlen neben ca. 1 cm lang ausgebildeten, glasglänzenden, goldgelben, prismatischen Krystallen (a) eine geringe Menge gelbgrüner, blumenkohlartiger Bildungen (b) anschiefsen, die am Aufsitzpunkte einen gelberen Ton zeigten. Salz b) wurde mit der Pinzette von Salz a) getrennt. Dampfte ich die Mutterlauge von diesen Krystallen nochmals, bis auf etwa 100 ccm, ein, so erhielt ich nur einen gelb gefärbten Anschufs.

a.

0.7373 g Substanz lieferten 0.8190 g $PbSO_4$ = 81.73 % PbO.

0.7285 (0.6437) g Substanz. NH_3 neutralisierte 23.40 (20.44) ccm HNO_3 (²) = 4.97 (4.92) % N.

0.1847 (0.1913) g Substanz. Verbraucht 136.8 (133.3) ccm (¹) = 10.64 (10.55) % N_2O_3.

10.64 (10.55) % N_2O_3 = 3.93 (3.89) % N, mithin Nitrat-N = 1.04 (1.03) % = 4.00 (3.96) % N_2O_5.

0.3722 (0.7670) g Substanz. Im ganzen verbraucht 21.84 (46.13) ccm HNO_3(²) = 0.151788 (0.320604) g HNO_3. Zur Oxydation von 10.59 % N_2O_3 sind nötig 0.065320 (0.134605) g HNO_3, so dafs zur Umwandlung des Hydroxyds in Nitrat verbraucht wurden 0.086468 (0.185999) g HNO_3, die entsprechen 3.32 (3.46) % H_2O.

Diese Zahlen führen zu der Formel:

$PbN_2O_6 + 4PbN_2O_4 + 5PbO_2H_2$

	Gefunden:		Mittel:	Berechnet:
PbO	81.73	—	81.73	81.60 %
N_2O_5	3.96	4.00	3.98	3.96 „
N_2O_3	10.55	10.64	10.60	11.14 „
H_2O (Hydroxyl-)	3.46	3.32	3.39	3.30 „
	99.70	—	99.70	100.00 %
N	4.92	4.97	4.95	5.14 „

Die Prozentzahlen, die von dieser Formel gefordert werden, sind fast alle den gefundenen nahezu gleich. Nur an N_2O_3 werden 0.5 % weniger gefunden. Berücksichtigt man dies, so empfiehlt sich mehr die Formel: $2PbN_2O_6 + 8PbN_2O_4 + 11PbO_2H_2$ (berechn.: PbO 82.07; N_2O_5 3.79; N_2O_3 10.67; H_2O 3.47; N 4.92 %).

b.

0.4458 g Substanz lieferten 0.5375 g $PbSO_4$ = 88.71 % PbO.

0.3345 g Substanz. Verbraucht 81.65 (86.9) ccm (¹) = 9.84 (9.25) % N_2O_3.

Diese beiden Analysenresultate machen es wahrscheinlich, daſs dem grünen Salze die Formel zukommt:

$3PbN_2O_4 + 3PbO_2H_2 + 4PbO$

	Gefunden:		Berechnet:
PbO	88.71	—	88.76 %
N_2O_3	9.84	9.25	9.09 „
H_2O (Hydroxyl-)	—	—	2.15 „
			100.00 %
N	—	—	3.36 „

Die einfachere Formel $PbN_2O_4 + PbO_2H_2 + PbO$ würde verlangen: PbO 87.67; N_2O_3 9.97 %, ist also jedenfalls zu verwerfen.

12) 50 g Bleinitrat, 86 g Blei, 2 l Wasser. Nach etwa 1 Stunde wird die Flüssigkeit schmutzig gelb, hellt sich nach $2^1/_2$ Stunden auf und wird nach 32 Stunden dem Anscheine nach wieder etwas gelber. Die Einwirkung wurde am Abend jedes Tages unterbrochen, der Kolben mit einem Korke, der eine mit etwas höchst konzentrierter Kalilauge beschickte Sicherheitsröhre trug, verschlossen und so über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tage wurde das ausgeschiedene Salz durch Eintauchen des Kolbens in heiſses Wasser wieder in seiner Mutterlauge gelöst und die Manipulation fortgesetzt. Ein kleiner Teil des Salzes vom vorhergehenden Tage blieb immer ungelöst. Auf diese Weise erhitzte ich im ganzen 40 Stunden lang, wobei die Zeit abgerechnet ist, die zum Auflösen des über Nacht ausgeschiedenen Produktes verbraucht wurde. Es gelang mir, 70.4 g

von den angewendeten 86 g Blei zu lösen, so dafs also das zur Bildung des Endsalzes nötige Verhältnis $PbN_2O_6 : Pb = 4 : 9$ ist. Aus der schliefslich erhaltenen Flüssigkeit schossen gelbbräunliche, seidenglänzende, konzentrisch angeordnete feine Nadeln an. Die Mutterlauge war farblos.

0.5228 g Substanz lieferten 0.6393 g $PbSO_4$ = 89.97 % PbO.

0.8337 (0.9008) g Substanz. NH_3 neutralisierte 18.31 (19.8) ccm HNO_3 (²) = 3.40 (3.40) % N = 9.21 (9.22) % N_2O_3.

0.2566 (0.2204) g Substanz. Verbraucht 115.9 (134.97) ccm (¹) = 9.04 (9.04) % N_2O_3.

0.7458 (0.4937) g Substanz. Im ganzen verbraucht 48.52 (31.00) ccm HNO_3 (²) = 0.337214 (0.21545) g HNO_3. Zur Oxydation von 9.04 % N_2O_3 sind nötig 0.11173 (0.07396) g HNO_3, so dafs zur Umwandlung des Hydroxyds und Oxyds in Nitrat verbraucht wurden 0.225484 (0.14149) g HNO_3. Davon kommen nach der Formel auf das Hydroxyd $^1/_7$, d. h. 0.032212 (0.02021) g HNO_3, die entsprechen 0.62 (0.58) % H_2O.

Nach diesen Analysenresultaten ergiebt sich die Formel:

$$3PbN_2O_4 + PbO_2H_2 + 6PbO$$

	Gefunden:				Mittel:	Berechnet:
PbO	89.97	—	—	—	89.97	90.05 %
N_2O_3	9.04	9.04	9.21[1]	9.21[1]	9.13	9.22 „
H_2O (Hydroxyl-)	0.58	0.62	—	—	0.60	0.73 „
	99.59	—	—	—	99.70	100.00 %
N	3.40	3.40	—	—	3.40	3.40 „

Einwirkung von metallischem Blei auf ein Gemisch der Lösungen von Bleinitrat und Kaliumnitrat.

13) In der Hoffnung, ein Bleikaliumdoppelsalz zu erhalten, erhitzte ich eine Lösung von 25 g Bleinitrat und 15.3 g Kaliumnitrat in $1^1/_2$ l Wasser mit 31.3 g metallischem Blei. Die Flüssigkeit färbte sich schon in der ersten Stunde stark gelb, wurde aber bereits nach etwa $2^1/_2$ Stunden dem Augenscheine nach heller. Nach $^3/_4$ stündigem Erhitzen wurde mit Ferrosulfatlösung auf Stickoxyd-Entwicklung geprüft; es trat aber keine Braunfärbung der Ferrosalzlösung beim Einleiten der im Kolben entwickelten Gase und Dämpfe ein. Nach etwa 3 Stunden hatte sich das meiste Blei gelöst, vollständig war es indessen noch nicht nach 7 Stunden, wo abfiltriert wurde, verschwunden. Ungelöst blieben 4 g, so dafs bei der Bildung des nachstehenden Salzes die Komponenten in dem Verhältnisse $PbN_2O_6 : KNO_3 : Pb = 1 : 2 : 1^3/_4$ beteiligt waren. Aus dem sehr hell-

[1] Durch Reduktion gefunden.

gelben Filtrate schossen dunkelgelbe, wenig glänzende Tafeln an. Ganz ähnliche Krystalle, die, wie die unter a. mitgeteilten Analysenergebnisse zeigen, auch in ihrer Zusammensetzung mit den eben erwähnten übereinstimmen, wurden bei Verwendung von Natriumnitrat an Stelle von Kaliumnitrat erhalten. Bei Ersatz des Kalium- durch das Bariumsalz entstehen gleichfalls Krystalle, die sich dem äufseren Ansehen nach nicht von den vorhergehenden unterscheiden. Untersucht wurden sie nicht. Die beiden ersten Salze enthielten kein Alkali.

1.0000 (1.7903) g Substanz gaben 1.1494 (2.0595) g $PbSO_4$ = 84.57 (84.64) % PbO.

1.2082 (1.1731) g Substanz. NH_3 neutralisierte 30.92 (29.67) ccm HNO_3 (1) = 3.40 (3.36) % N.

0.6022 (0.6260) g Substanz. Verbraucht 140.2 (133.9) ccm (3) = 3.12 (3.15) % N_2O_3.

3.15 (3.12) % N_2O_3 = 1.16 (1.15) % N, mithin Nitrat-N = 2.24 (2.21) % = 8.62 (8.50) % N_2O_5.

0.4096 (0.3083) g Substanz. Im ganzen verbraucht 26.48 (19.85) ccm HNO_3 (1) = 0.157953 (0.118366) g HNO_3. Zur Oxydation von 3.12 % N_2O_3 sind nötig 0.021178 (0.01594) g HNO_3, so dafs zur Umwandlung des Hydroxyds und Oxyds in Nitrat verbraucht wurden 0.136775 (0.102426) g HNO_3. Davon kommen nach der Formel auf das Hydroxyd $^2/_3$, d. h. 0.091183 (0.068284) g HNO_3, die entsprechen 3.18 (3.16) % H_2O.

a.

0.8512 (1.2216) g Substanz lieferten 0.9799 (1.4120) g $PbSO_4$ = 84.70 (85.04) % PbO.

0.6290 g Substanz. Verbraucht 125.85 ccm (3) = 3.33 % N_2O_3.

Diese Zahlen führen zu der Formel:

$$2PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 4PbO_2H_2 + 2PbO$$

	Gefunden:		Mittel:	a		Berechnet:
PbO	84.57	84.64	84.61	84.70	85.04	84.63 %
N_2O_5	8.62	8.50	8.56	—	—	9.12 „
N_2O_3	3.12	3.15	3.14	3.33	—	3.21 „
H_2O (Hydroxyl-)	3.18	3.16	3.17	—	—	3.04 „
	99.98	99.94	99.97	—	—	100.00 %
N	3.40	3.36	3.38	—	—	3.55 „

Einwirkung von Bleioxyd auf einige der beschriebenen Salze.

Bei den Darstellungsmethoden dieser Klasse wurde nicht eine Lösung benutzt, die aus den Salzen herzustellen gewesen wäre, sondern die Flüssigkeit, die durch Erhitzen von Bleinitratlösung mit metallischem Blei in bestimmten Verhältnissen entsteht.

14) Die Lösung von 25 g Bleinitrat in $^1/_2$ l Wasser wurde bis zur vollständigen Auflösung von 19.5 g Blei (vergl. 8) 4 Stunden

lang gekocht und dann nach Zusatz von 16.84 g Bleioxyd weitere 6 Stunden im Sieden erhalten. In dieser Zeit verschwanden etwa 5 g Bleioxyd. Doch will ich hier keine genauen Verhältnisse geben, da das rückständige Bleioxyd allem Anscheine nach nicht rein war (vielleicht etwas schwer lösliches Salz beigemengt enthielt), und deshalb seine Wägung falsch sein kann. Aus dem Filtrate schossen gelb-orangefarbene Krystalle an. Die Mutterlauge war schwach gelb gefärbt.

0.9122 (0.8062) g Substanz lieferten 1.0599 (0.9364) g $PbSO_4$ = 85.49 (85.46)% PbO.

0.8218 (0.9428) g Substanz. NH_3 neutralisierte 21.85 (24.46) ccm HNO_3 (1) = 3.53 (3.45)% N.

0.3699 (0.3745) g Substanz. Verbraucht 137 (134.9) ccm (4) = 5.09 (5.10)% N_2O_3. 5.10% N_2O_3 = 1.88% N, mithin Nitrat-N = 1.65 (1.57)% = 6.35 (6.04)% N_2O_5.

0.3109 g Substanz. Im Ganzen verbraucht 21.62 ccm HNO_3 (1) = 0.12892 g. Zur Oxydation von 5.10% N_2O_3 sind nöthig 0.026276 g HNO_3, so daſs zur Umwandlung des Hydroxydes und Oxydes in Nitrat verbraucht wurden 0.102644 g HNO_3. Davon kommt nach der Formel die Hälfte auf das Hydroxyd, d. h. 0.051322 g HNO_3, die entsprechen 2.36% H_2O.

Diese Analysenergebnisse stimmen ziemlich genau mit den unter 9) gefundenen überein. Dem Salze kommt also die Formel zu:

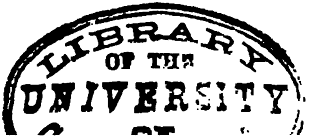
$$PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 2PbO_2H_2 + 2PbO.$$

	Gefunden:		Mittel:	Berechnet:
PbO	85.49	85.46	85.48	85.86 %
N_2O_5	6.35	6.04	6.20	6.94 „
N_2O_3	5.09	5.10	5.10	4.89 „
H_2O (Hydroxyl-)	2.36	—	2.36	2.31 „
	100.21	—	100.00	100.00 %
N	3.53	3.45	3.49	3.61 „

15) Eine Lösung von 25 g Bleinitrat in $^1/_2$ l Wasser wurde mit 23.4 metallischem Blei bis zu dessen vollständigem Verschwinden $7^1/_2$ Stunden im Sieden erhalten (vergl. 9), dann noch mit $^1/_4$ l ausgekochtem Wasser und mit 16.84 g Bleioxyd versetzt und unter zeitweiligem Umschütteln noch 4 Stunden gekocht. Es scheint sich dabei ein schwer- oder unlösliches Salz zu bilden, denn der gelbrötliche Rückstand wog etwa 20 g. Aus dem gelben Filtrate schossen rötlichgelbe Krystalle an. Die Ausbeute war gering. Die Mutterlauge hatte eine gelbe Farbe.

1.0378 (0.9405) g Substanz gaben 1.2246 (1.1106) g $PbSO_4$ = 86.82 (86.88)% PbO.

1.4184 (1.1907) g Substanz. NH_3 neutralisierte 34.38 (29.56) ccm HNO_3 (1) = 3.22 (3.30)% N.



0.3286 (0.3290) g Substanz. Verbraucht 136 (134.85) ccm (¹) = 5.90 (5.95)% N_2O_3.

5.90 (5.95)% N_2O_3 = 2.18 (2.20)% N, mithin Nitrat-N = 1.04 (1.10)% = 4.00 (4.23)% N_2O_5.

0.3273 g Substanz. Im Ganzen verbraucht 24.04 ccm HNO_3 (¹) = 0.14335 g HNO_3. Zur Oxydation von 5.93% N_2O_3 sind nötig 0.032164 g HNO_3, so dafs zur Umwandlung des Hydroxyds und Oxyds in Nitrat verbraucht wurden 0.111186 g HNO_3. Davon kommen nach der Formel auf das Hydroxyd $^3/_7$, d. h. 0.047651 g HNO_3, die entsprechen 2.08% H_2O.

Diese Prozentzahlen stimmen gut mit denen überein, die unter 10) aufgeführt sind. Die Formel für das Salz ist also:

$$PbN_2O_6 + 2PbN_2O_4 + 3PbO_2H_2 + 4PbO + H_2O.$$

	Gefunden:		Mittel:	Berechnet:
PbO	86.82	86.88	86.85	87.03 %
N_2O_5	4.23	4.00	4.12	4.22 „
N_2O_3	5.90	5.95	5.93	5.94 „
H_2O (Hydroxyl-)	2.08	—	2.08	2.11 „
H_2O (Krystall-) .	—	—	—	0.70 „
				100.00 %
N	3.22	3.30	3.26	3.29 „

Einwirkung von Kaliumnitrit- auf Bleinitratlösung.

Die Einwirkung erfolgte in der Siedehitze.

16) 50 g Bleinitrat in $^1/_2$ l Wasser, 100 ccm Kaliumnitritlösung ($1PbN_2O_6 : 1KNO_2$). Beim Zusatze der Kaliumnitrit- zu der Bleinitratlösung entstand unter gleichzeitiger Gelbfärbung der Flüssigkeit ein weifser Niederschlag, der aber schon nach kurzem Kochen verschwand. Es fand, wie bei allen unter dieser Abteilung angeführten Darstellungsmethoden, reichliche Stickoxydentwickelung statt, wodurch die gelbliche Flüssigkeit einen Stich ins Grünliche annahm oder Rotweinfarbe erhielt. Wurde die Flüssigkeit auf etwa 100 ccm eingedampft, so schieden sich aus ihr beim Abkühlen fast vollständig weifse Krystalle ab, die kein Kalium und keine salpetrige Säure enthielten.

0.8219 g Substanz lieferten 0.8726 g $PbSO_4$ = 78.11% PbO.

0.3200 (0.5952) g Substanz. NH_3 neutralisierte 11.72 (21.67) ccm HNO_3 (¹) = 4.87 (4.84)% N = 18.72 (18.61)% N_2O_5.

0.3392 g Substanz. Verbraucht 13.83 ccm HNO_3 (¹), die entsprechen 3.47% H_2O.

Das Salz ist demnach, wie schon das Aussehen vermuten liefs:

$$PbN_2O_6 + PbO_2H_2.$$

	Gefunden:		Berechnet:
PbO	78.11	—	77.95 %
N_2O_5	18.61	18.72	18.90 „
H_2O (Hydroxyl-)	3.47	—	3.15 „
	100.19	—	100.00 %
N	4.87	4.84	4.91 „

17) 56.25 g Bleinitrat in $^1/_2$ l Wasser, 150 ccm Kaliumnitritlösung ($3PbN_2O_6 : 4KNO_2$). Der auch hier zuerst eintretende Niederschlag verschwand nach einigem Kochen bis auf eine geringe Trübung. Die Lösung wurde auf $^1/_2$ l eingedampft. Es schied sich eine kleine Menge perlmutterglänzender Täfelchen von hellgelber Farbe ab, die einen Stich ins Grünliche hatte. Die Verbindung war schwerer löslich als das vorige Salz und gab keine Kaliumreaktion.

0.7030 g Substanz lieferten 0.7408 g $PbSO_4$ = 77.53 % PbO.
0.3100 g Substanz. Verbraucht 128.15 ccm (3) = 6.64 % N_2O_3.

Dem Salze kommt demnach die Formel zu:

$$PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 2PbO_2H_2 + 2H_2O.$$

	Gefunden:	Berechnet:
PbO	77.53	77.68 %
N_2O_3	6.64	6.63 „

18) 50 g Bleinitrat in $^1/_2$ l Wasser, 150 ccm Kaliumnitritlösung ($2PbN_2O_6 : 3KNO_2$). Von dem Niederschlage gilt dasselbe wie vorher. Wurde die Lösung auf $^1/_2$ l eingedampft, so begann sie sofort zu krystallisieren und lieferte hellgelbe, perlmutterglänzende, sammetartig anzufühlende Blättchen. Dieselben physikalischen Eigenschaften besassen auch die beiden folgenden Salze, die, wie diese Verbindung und die beiden vorhergehenden Produkte, kein Kalium enthielten.

0.2882 (0.2482) g Substanz gaben 0.3044 (0.2620) g $PbSO_4$ = 77.71 (77.67) % PbO.

0.3640 (0.8358) g Substanz. NH_3 neutralisierte 13.40 (30.86) ccm HNO_3 (1) = 4.89 (4.90) % N.

0.2905 (0.2944) g Substanz. Verbraucht 137.15 (138.3) ccm (3) = 6.62 (6.48) % N_2O_3.

6.55 % N_2O_3 = 2.42 % N, mithin Nitrat-N = 2 47 (2.48) % = 9.50 (9.54) % N_2O_5.

0.1448 (0.1323) g Substanz. Im Ganzen verbraucht 8.23 (7.21) ccm HNO_3 (1) = 0.049076 (0.042994) g HNO_3. Zur Oxydation von 6.55 % N_2O_3 sind nötig 0.015717 (0.014361) g HNO_3, so dafs zur Umwandlung des Hydroxydes in Nitrat verbraucht wurden 0.033359 (0.028633) g HNO_3, die entsprechen 3.29 (3.09) % H_2O.

Die Übereinstimmung der hier gefundenen Prozentzahlen mit denen unter 17) ist unverkennbar, so dafs auch das Salz 18) die Formel besitzt:

$$PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 2PbO_2H_2 + 2H_2O.$$

	Gefunden:		Mittel:	Berechnet:
PbO	77.71	77.67	77.69	77.68 %
N_2O_5	9.50	9.54	9.52	9.42 „
N_2O_3	6.62	6.48	6.55	6.63 „
H_2O (Hydroxyl-)	3.29	3.09	3.19	3.14 „
H_2O (Krystall-) .	—	—	—	3.13 „
				100.00 %
N	4.89	4.90	4.90	4.89 „

19) 37.5 g Bleinitrat in $^1/_2$ l Wasser, 150 ccm Kaliumnitritlösung ($1PbN_2O_6 : 2KNO_2$). Der Niederschlag verschwand langsamer als unter 16)—18), aber immerhin doch noch so schnell, dafs nach 40 Minuten langem Kochen nur noch eine schwache Trübung zurückgeblieben war. Die Flüssigkeit wurde auf $^1/_2$ l eingedampft.

0.4646 g Substanz gaben 0.4907 g $PbSO_4$ = 77.71 % PbO.

0.5924 (0.8000) g Substanz. NH_3 neutralisierte 22.0 (29.43) ccm HNO_3 (1) = 4.93 (4.89) % N.

0.2530 (0.2922) g Substanz. Verbraucht 152.85 (131.15) ccm (3) = 6.82 (6.88) % N_2O_3.

6.88 (6.82) % N_2O_3 = 2.54 (2.52) % N, mithin Nitrat-N = 2.39 (2.37) % = 9.20 (9.12) % N_2O_5.

0.2774 g Substanz. Im Ganzen verbraucht 15.40 ccm HNO_3 (1) = 0.09183 g HNO_3. Zur Oxydation von 6.85 % N_2O_3 sind nötig 0.03149 g HNO_3, so dafs zur Umwandlung des Hydroxydes in Nitrat verbraucht wurden 0.06034 g HNO_3, entsprechend 3.11 % H_2O.

Dem Salze kommt also wie den beiden vorigen die Formel zu:

$$PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 2PbO_2H_2 + 2H_2O.$$

	Gefunden:		Mittel:	Berechnet:
PbO	77.71	—	77.71	77.68 %
N_2O_5	9.20	9.12	9.16	9.42 „
N_2O_3	6.82	6.88	6.85	6.63 „
H_2O (Hydroxyl-)	3.11	—	3.11	3.14 „
H_2O (Krystall-) .	—	—	—	3.13 „
				100.00 %
N	4.93	4.89	4.91	4.89 „

20) 25 g Bleinitrat in $^1/_2$ l Wasser, 150 ccm Kaliumnitritlösung ($1PbN_2O_6 : 3KNO_2$). Der Niederschlag verminderte sich ziemlich stark bei $^3/_4$stündigem Kochen und bei dem Eindampfen auf $^1/_2$ l, verschwand aber nicht völlig.

0.4397 g Substanz gaben 0.4711 g $PbSO_4$ = 78.83 % PbO.

0.5970 (0.4824) g Substanz. NH_3 neutralisierte 22.40 (18.13) ccm HNO_3 ([1]) = 4.98 (4.99) % N.

0.2589 (0.2748) g Substanz. Verbraucht 131.7 (125.95) ccm ([3]) = 7.74 (7.62) % N_2O_3.

7.74 % N_2O_3 = 2.86 % N, mithin Nitrat-N = 2.12 (2.13) % = 8.16 (8.20) % N_2O_5.

0.1917 g Substanz. Im Ganzen verbraucht 11.32 ccm HNO_3 ([1]) = 0.067501 g HNO_3. Zur Oxydation von 7.74 % N_2O_3 sind nötig 0.024589 g HNO_3, so dafs zur Umwandlung des Hydroxyds in Nitrat verbraucht wurden 0.042912 g HNO_3, die entsprechen 3.20 % H_2O.

Diesen Werten entspricht die Formel:

$$3\,PbN_2O_6 + 4\,PbN_2O_4 + 7\,PbO_2H_2 + 5\,H_2O.$$

	Gefunden:		Mittel:	Berechnet:
PbO	78.83	—	78.83	78.70 %
N_2O_5	8.16	8.20	8.18	8.18 „
N_2O_3	7.74	7.62	7.68	7.67 „
H_2O (Hydroxyl-)	3.20	—	3.20	3.18 „
H_2O (Krystall-) .	—	—	—	2.27 „
				100.00 %
N	4.98	4.99	4.99	4.96 „

Einwirkung von Kaliumnitrit auf einige der vorstehenden Salze.

Auch bei Zusatz von Kaliumnitritlösung zu der Flüssigkeit, die durch Kochen von Bleinitratlösung mit metallischem Blei entstand, bildete sich ein Niederschlag, der teils weifs, teils gelb gefärbt war, und der sich beim Kochen mit der Flüssigkeit nicht löste. In einigen Fällen wurde er analysiert.

21) 25 g Bleinitrat, 15.6 g Blei, $^1/_2$ l Wasser, 6 Stunden; 50 ccm Kaliumnitritlösung (**$PbN_2O_6 : KNO_2 : Pb = 1 : 1 : 1$**). Beim Zusatze der Kaliumnitritlösung bildete sich ein Niederschlag, der bei $^1/_2$ stündigem Kochen nicht verschwand, aber so gering war, dafs er nicht untersucht werden konnte. Aus dem gelben Filtrate begannen gleich im Anfange des Erkaltens pomeranzengelbe, stark glänzende Blättchen anzuschiefsen, deren Menge nach 12 Stunden eine grofse geworden war. Die Mutterlauge zeigte noch eine schwach gelbe Färbung.

0.4026 (0.6705; 0.2898) g Substanz gaben 0.4385 (0.7328; 0.3157) g $PbSO_4$ = 80.14 (80.41; 80.15) % PbO.

0.7580 (1.2692) g Substanz. NH_3 neutralisierte 25.80 (43.47) ccm HNO_3 ([1]) = 4.52 (4.55) % N.

0.2863 (0.2422) g Substanz. Verbraucht 113.3 (132.7) ccm ([3]) = 8.13 (8.21) % N_2O_3.

8.13 (8.21) % N_2O_3 = 3.00 (3.03) % N, mithin Nitrat-N = 1.52 (1.52) % = 5.85 (5.85) % N_2O_5.

0.2857 (0.3408) g Substanz. Im Ganzen verbraucht 17.56 (20.61) ccm HNO_3 (1) = 0.10471 (0.122897) g HNO_3. Zur Oxydation von 8.17 % N_2O_3 sind nötig 0.038682 (0.046142) g HNO_3, so dafs zur Umwandlung des Hydroxydes in Nitrat verbraucht wurden 0.066028 (0.076755) g HNO_3, die entsprechen 3.30 (3.22) % H_2O.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich die Formel:

$$3 PbN_2O_6 + 6 PbN_2O_4 + 11 PbO_2H_2 + 6 H_2O.$$

	Gefunden:			Mittel:	Berechnet:
PbO	80.14	80.41	80.15	80.23	80.40 %
N_2O_5	5.85	5.85	—	5.85	5.85 „
N_2O_3	8.21	8.13	—	8.17	8.23 „
H_2O (Hydroxyl-)	3.30	3.22	—	3.26	3.57 „
H_2O (Krystall-) .	—	—	—	—	1.95 „
					100.00 %
N	4.52	4.55	—	4.54	4.56 „

Die einfachere Formel $PbN_2O_6 + 2 PbN_2O_4 + 4 PbO_2H_2$ verlangt u. a. für PbO 82.44 %, für N_2O_3 8.04 %, ist demnach zu verwerfen.

22) In diesem und dem folgenden Abschnitte mögen zwei Salze Erwähnung finden, die ich aus der Verbindung $PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 2 PbO_2H_2 + 2 H_2O$ durch Behandeln mit nur annähernd bestimmten Mengen Kaliumnitrit erhielt.

25 g Bleinitrat, 15.6 g Blei, 1/2 l Wasser, 5 Stunden. Zu der Lösung wurde 1/2 l ausgekochte siedende Lösung von so viel Kaliumnitrit gesetzt, dafs ungefähr $PbN_2O_6 : KNO_2 : Pb = 1 : 2 : 1$ war. Der entstandene Niederschlag erschien weifslichgelb, war aber in Wirklichkeit wohl von Anfang an rein weifs und erhielt seine Färbung nur durch die Suspensation in der gelben Flüssigkeit. Ich versuchte ihn zu lösen, indem ich das Flüssigkeitsgemisch samt dem unlöslichen Teile in 1/2 l ausgekochtes siedendes Wasser gofs und damit aufkochte. Da auch hierdurch keine klare Lösung erzielt werden konnte, liefs ich den Niederschlag sich absetzen und filtrierte dann. Der Rückstand war nach dem Auswaschen mit siedendem Wasser weifs. Aus dem Filtrate schossen gelbe Prismen an, die sich meist der Länge und Breite nach über einander schichteten und so centimeterlang ausgebildete Krystallanhäufungen ergaben. Die Mutterlauge hatte nur noch einen schwach gelben Schimmer.

0.8118 (1.1972) g Substanz lieferten 0.8830 (1.3030) g $PbSO_4$ = 80.03 (80.08) % PbO.

0.7675 g Substanz. NH_3 neutralisierte 29.01 ccm HNO_3 (1) = 5.02 % N.

0.1931 (0.2158; 0.1940) g Substanz. Verbraucht 135.4 (120.75; 134.6) ccm (3) = 10.09 (10.12; 10.10) % N_2O_3.

10.10% N_2O_3 = 8.73% N, mithin Nitrat-N = 1.31% = 5.04% N_2O_5.

0.2990 (0.4192) g Substanz. Im ganzen verbraucht 19.14 (27.17) ccm HNO_3 (¹) = 0.114132 (0.162015) g HNO_3. Zur Oxydation von 10.10% N_2O_3 sind nötig 0.050045 (0.070164) g HNO_3, so dafs zur Umwandlung des Hydroxydes in Nitrat verbraucht wurden 0.064087 (0.091851) g HNO_3, die entsprechen 3.06 (3.13)% H_2O.

Nach diesen Prozentzahlen läfst sich für das Salz die Formel aufstellen:

$$PbN_2O_6 + 3PbN_2O_4 + 4PbO_2H_2 + 2H_2O.$$

	Gefunden:			Mittel:	Berechnet:
PbO	80.03	80.08	—	80.06	80.05 %
N_2O_5	5.04	—	—	5.04	4.85 „
N_2O_3	10.09	10.12	10.10	10.10	10.25 „
H_2O (Hydroxyl-)	3.06	3.13	—	3.10	3.23 „
H_2O (Krystall-) .	—	—	—	—	1.62 „
					100.00 %
N	5.02	—	—	5.02	5.04 „

23) 25 g Bleinitrat, 15.6 g Blei, 1/2 l Wasser, so viel Kaliumnitrit in 1/2 l Wasser, dafs ungefähr das Verhältnis $PbN_2O_6 : KNO_2 : Pb = 1 : 3 : 1$ herrschte. Mit dem entstehenden weifsen Niederschlage wurde die Flüssigkeit noch 1/2 Stunde gekocht und dann abfiltriert. Ich erhielt glänzende, gelbe, prismatische Krystalle, die zum Teil breiter ausgebildet waren. Auf der Oberfläche des Filtrates hatten sich einzelne gelb-grünliche, undeutliche Krystalle abgeschieden, die unter dem Mikroskope auch aus Prismen zu bestehen schienen. Sie wurden soviel als möglich abgeschöpft, konnten aber ihrer geringen Menge wegen nicht weiter untersucht werden. Die Mutterlauge war schwach gelbgrünlich, gab aber bei weiterer Konzentration keine Krystalle von dieser, sondern von rein gelber Farbe.

0.7764 (0.4246; 0.6677) g Substanz lieferten 0.8492 (0.4640; 0.7294) g $PbSO_4$ = 80.47 (80.40; 80.37)% PbO.

0.6144 (0.7567) g Substanz. NH_3 neutralisierte 22.27 (27.33) ccm HNO_3 (¹) = 4.84 (4.83)% N.

0.1720 (0.1712; 0.1921) g Substanz. Verbraucht 142.2 (142.35; 120.75) ccm (²) = 10.79 (10.82; 11.37)% N_2O_3.

10.79 (10.82)% N_2O_3 = 3.98 (4.00)% N, mithin Nitrat-N = 0.85 (0.84)% = 3.27 (3.23)% N_2O_5.

0.3057 (0.3493) g Substanz. Im ganzen verbraucht 20.41 (23.07) ccm HNO_3 (¹) = 0.12246 (0.13842) g HNO_3. Zur Oxydation von 10.80% N_2O_3 sind nötig 0.05471 (0.06252) g HNO_3, so dafs zur Umwandlung des Hydroxydes in Nitrat verbraucht wurden 0.06775 (0.07590) g HNO_3, die entsprechen 3.17 (3.10)% H_2O.

Nach diesen Analysenergebnissen läfst sich für das Salz die Formel aufstellen:

$$PbN_2O_6 + 5PbN_2O_4 + 6PbO_2H_2 + 4H_2O.$$

	Gefunden:			Mittel:	Berechnet:
PbO	80.47	80.40	80.37	80.41	80.00 %
N_2O_5	3.27	3.23	—	3.25	3.23 „
N_2O_3	10.82	10.79	11.37	10.99	11.38 „
H_2O (Hydroxyl-)	3.10	3.17	—	3.14	3.23 „
H_2O (Krystall-) .	—	—	—	—	2.16 „
					100.00 %
N	4.83	4.84	—	4.84	5.04 „

Gegen diese Formel sprechen allerdings der bei drei Bestimmungen ziemlich konstant gegen 0.4 % zu hoch gefundene PbO-Gehalt der um 0.2 % zu niedrig gefundene N-Gehalt und der bei zwei Bestimmungen um etwa 0.6 % zu niedrig gefundene N_2O_3-Gehalt; für die Formel die genügende Übereinstimmung im Hydroxyl-Wassergehalte. Diese ist nicht so gut bei der für die anderen Bestandteile genauer passenden Formel:

$2PbN_2O_6 + 10PbN_2O_4 + 13PbO_2H_2 + 8H_2O$, die verlangt: PbO 80.44 %, N_2O_5 3.12 %, N_2O_3 10.98 %, Hydroxyl-H_2O 3.38 %, Krystall-H_2O 2.08 %.

Der Einfachheit halber, und weil die Unterschiede in den Werten der einzelnen Bestandteile, die beide Formeln bedingen, nicht zu grofs sind, wurde die erste als richtig angenommen.

24) 25 g Bleinitrat, 23.4 g Blei, $^1/_2$ l Wasser, $7^1/_2$ Stunden; 50 ccm Kaliumnitritlösung ($PbN_2O_6 : KNO_2 : Pb = 2 : 2 : 3$). Nach Zusatz der Kaliumnitritlösung wurde die Flüssigkeit noch $^1/_2$ Stunde mit dem niedergefallenen schwer löslichen Teile gekocht und dann abfiltriert.

Das Filtrat war gelb gefärbt und etwas trübe, trübte sich aber nach kurzem Stehen sehr stark und liefs kleine, gelbliche, glänzende Krystalle (a) anschiefsen, deren Menge ziemlich klein war. Die Mutterlauge war farblos.

Auf dem Filter blieb ein gelber Rückstand, der mit $1^1/_2$ l, nach und nach in kleinen Mengen aufgegossenem, kochendem Wasser gewaschen wurde. Das Waschwasser hielt bis zuletzt salpetrige Säure. Das ungelöst bleibende Krystallpulver war zum Teil weifs, zum Teil gelb. Aus ihm liefs sich der gelb gefärbte Anteil (b) leicht mechanisch abscheiden.

Aus dem Waschwasser hatten sich am anderen Morgen wenige orangefarbene Kryställchen neben einigen gelbgrünlichen abgesetzt. Sie wurden durch Erwärmen des Waschwassers wieder gelöst. Aus der gelben, auf etwa $^1/_3$ l eingedampften Flüssigkeit schieden sich moosgrüne, gelbstichige Kryställchen, die sich zu blumenkohlartigen Gebilden an- und umeinander lagerten (c), ab neben ebensolchem, gleich zusammengesetztem Krystallpulver.

a) 0.5252 (0.5715) g Substanz lieferten 0.5970 (0.6513) g $PbSO_4$ = 83.63 (83.85)% PbO.

0.8866 (0.8200) g Substanz. NH_3 neutralisierte 27.57 (25.69) ccm HNO_3 (1) = 4.13 (4.16)% N.

0.2421 (0.2578; 0.2568) g Substanz. Verbraucht 144.15 (134.35; 136.35) ccm (4) = 7.39 (7.44; 7.36)% N_2O_3.

7.39 (7.44)% N_2O_3 = 2.73 (2.75)% N, mithin Nitrat-N = 1.40 (1.41)% = 5.39 (5.43)% N_2O_5.

0.3467 (0.3629) g Substanz. Im ganzen verbraucht 23.34 (24.50) ccm HNO_3 (1) = 0.139176 (0.146094) g HNO_3. Zur Oxydation von 7.40% N_2O_3 sind nötig 0.042516 (0.044503) g HNO_3, so dafs zur Umwandlung des Oxydes und Hydroxydes in Nitrat verbraucht wurden 0.09666 (0.101591) g HNO_3. Davon kommen nach der Formel auf das Hydroxyd $^4/_7$, d. h. 0.055234 (0.058052) g HNO_3, die entsprechen 2.27 (2.28)% H_2O.

Diesen Analysenergebnissen entspricht die Formel:

$$3PbN_2O_6 + 6PbN_2O_4 + 8PbO_2H_2 + 6PbO + 4H_2O.$$

	Gefunden:			Mittel:	Berechnet:
PbO	83.65	83.85	—	83.75	83.72 %
N_2O_5	5.43	5.39	—	5.41	5.30 „
N_2O_3	7.44	7.39	7.36	7.40	7.45 „
H_2O (Hydroxyl-)	2.27	2.28	—	2.28	2.35 „
H_2O (Krystall-) .	—	—	—	—	1.18 „
					100.00 %
N	4.13	4.16	—	4.15	4.13 „

b) 0.1739 g Substanz gaben 0.2106 g $PbSO_4$ = 89.10% PbO.

0.5748 g Substanz. NH_3 neutralisierte 15.73 ccm HNO_3 (1) = 3.64% N = 9.85% N_2O_3.

0.1917 g Substanz. Verbraucht 147.45 ccm (3) = 9.33% N_2O_3.

Diese Zahlen stimmen annähernd mit denen unter 10b) überein, so dafs auch hier jedenfalls das Salz vorliegt:

$$3PbN_2O_4 + 3PbO_2H_2 + 4PbO.$$

	Gefunden:		Berechnet:
PbO	89.10	—	88.76 %
N_2O_3	9.33	9.85 [1]	9.09 „
N_2O (Hydroxyl-)	—	—	2.15 „
			100.00 %
N	3.64	—	3.36 „

Vielleicht war der Rückstand noch nicht genügend ausgewaschen, so dafs der höher gefundene N- und N_2O_3-Gehalt sich durch eine kleine Beimengung des folgenden Salzes erklärt.

c) 0.6760 (0.5600) g Substanz lieferten 0.8206 (0.6782) g $PbSO_4$ = 89.31 (89.11)% PbO.

1.1672 (1.1273) g Substanz. NH_3 neutralisierte 32.24 (31.4) ccm HNO_3 (1) = 3.67 (3.70)% N = 9.94 (10.02)% N_2O_3.

0.2034 (0.1864) g Substanz. Verbraucht 123.35 (133.55) ccm (4) = 10.27 (10.35)% N_2O_3.

Diese Analysenergebnisse führen zu der Formel:

$$PbN_2O_4 + 2PbO.$$

	Gefunden:				Mittel:	Berechnet:
PbO	89.31	89.11	—	—	89.21	89.78 %
N_2O_3	10.27	10.35	9.94[1]	10.02[1]	10.15	10.22 „
	99.58	99.46	—	—	99.36	100.00 %
N	3.67	3.70	—	—	3.69	3.77 „

25) 25 g Bleinitrat, 31.2 g Blei, 1 l Wasser. Nach 10stündigem Erhitzen blieben etwa noch 3.5 g Blei ungelöst; von diesen wurde, nachdem auf etwa $^7/_8$ l eingedampft worden war, abfiltriert und mit 50 ccm kochender Kaliumnitritlösung (**$PbN_2O_6 : KNO_2 : Pb = 4 : 4 : 7$**) versetzt. Nach 5 Minuten langem Aufkochen wurde von dem gebildeten und bleibenden Niederschlage abgegossen.

Aus der hellgelben Lösung schofs eine kleine Menge zu Warzen vereinter citronengelber Krystalle (a) an, deren Mutterlauge farblos war.

Der schwerlösliche Rückstand wurde mit 400 ccm kochendem Wasser auf ein Filter gespült, abtropfen gelassen und an der Luft getrocknet (b).

Ein Teil dieser Verbindung wurde mit $1^1/_4$ l kochendem Wasser, das nach und nach in kleinen Mengen aufgegossen wurde, gewaschen. Die so erhaltene Lösung gab, auf etwa $^1/_3$ l eingedampft, ein grüngelbliches, körniges Krystallpulver (c).

a) 0.5522 (0.5260) g Substanz lieferten 0.6704 (0.6396) g $PbSO_4$ = 89.33 (89.47)% PbO.

0.7157 (0.4987) g Substanz. NH_3 neutralisierte 20.33 (14.28) ccm HNO_3 (1) = 3.77 (3.80)% N.

0.2123 (0.2073) g Substanz. Verbraucht 132.25 (133.2) ccm (4) = 9.18 (9.33)% N_2O_3.

9.18 (9.33)% N_2O_3 = 3.39 (3.44)% N, mithin Nitrat-N = 0.38 (0.36)% = 1.46 (1.39)% N_2O_5.

[1] Durch Reduktion mit naszierendem Wasserstoff gefunden.

Diese Analysenergebnisse weichen von der unter 24 c) und 25 c) gegebenen Formel $PbN_2O_4 + 2PbO$ wesentlich nur in der Prozentzahl für N_2O_3 ab (9.26 % hier gegen 10.22 % dort). Das Salz enthält also noch etwas Nitrat und besitzt jedenfalls die Zusammensetzung:

$$PbN_2O_6 + 9PbN_2O_4 + 20PbO.$$

	Gefunden:		Mittel:	Berechnet:
PbO	89.33	89.47	89.40	89.40 %
N_2O_5	1.46	1.39	1.43	1.44 „
N_2O_3	9.18	9.33	9.26	9.16 „
	99.97	100.19	100.09	100.00 %
N	3.77	3.80	3.79	3.76 „

b) 0.5072 (0.3526) g Substanz gaben 0.6128 (0.4250) g $PbSO_4$ = 88.89 (88.68) % PbO.

0.7559 (0.6327; 1.0913) g Substanz. NH_3 neutralisierte 18.81 (16.00; 27.78) ccm HNO_3 (1) = 3.31 (3.36; 3.38) % N = 8.95 (9.10; 9.16) % N_2O_3.

0.2193 (0.2129; 0.2182) g Substanz. Verbraucht 134.55 (136.55; 133.9) ccm (4) = 8.94 (9.07; 9.03) % N_2O_3.

0.2051 (0.2272) g Substanz. Im ganzen verbraucht 16.65 (18.55) ccm HNO_3 (1) = 0.099284 (0.110614) g HNO_3. Zur Oxydation von 9.01 % N_2O_3 sind nötig 0.030624 (0.033924) g HNO_3, so dafs zur Umwandlung des Oxyds und Hydroxyds in Nitrat verbraucht wurden 0.06866 (0.07669) g HNO_3. Davon kommen nach der Formel auf das Hydroxyd $^3/_7$, d. h. 0.02943 (0.032867) g HNO_3, die entsprechen 2.05 (2.07) % H_2O.

Diese Zahlen stimmen ziemlich mit denen unter 24 b) überein, passen aber noch besser als diese auf die dort gegebene Formel:

$$3PbN_2O_4 + 3PbO_2H_2 + 4PbO.$$

	Gefunden:				Mittel:	Berechnet:
PbO	88.89	88.68	—	—	88.79	88.76 %
N_2O_3	8.94	9.07	9.03	8.95[1] 9.10[1] 9.16[1]	9.04	9.09 „
H_2O (Hydroxyl-)	2.05	2.07	—	—	2.06	2.15 „
	99.88	99.82	—	—	99.89	100.00 %
N	3.31	3.36	3.38	—	3.35	3.36 „

c) 0.6536 g Substanz = 0.7929 g $PbSO_4$ = 89.26 % PbO.

0.6021 (0.9085) g Substanz. NH_3 neutralisierte 17.73 (26.16) ccm HNO_3 (1) = 3.91 (3.83) % N = 10.60 (10.36) % N_2O_3.

0.1856 (0.1866) g Substanz. Verbraucht 133.65 (132.85) ccm (4) = 10.39 (10.40) % N_2O_3.

Den gefundenen Werten nach ist also dieses Salz identisch mit 24 c), d. h. ihm kommt die Formel zu:

[1] Durch Reduktion mit naszierendem Wasserstoff gefunden.

$PbN_2O_4 + 2PbO$.

	Gefunden:				Mittel:	Berechnet:
PbO	89.26	—	—	—	89.26	89.78 %
N_2O_3	10.39	10.40	10.60 [1]	10.36 [1]	10.44	10.22 „
	99.65	—	—	—	99.70	100.00 %
N	3.91	3.83	—	—	3.87	3.77 „

Versuch einer Sichtung der Verbindungen, die durch Einwirkung von Blei und von Kaliumnitrit auf Bleinitrat entstehen.

Als erstes Produkt bei der Einwirkung von metallischem Blei auf wässerige Bleinitratlösung erhält man das basische Nitrat $\mathbf{PbN_2O_6 + PbO_2H_2}$, wie zuerst v. LORENZ zeigte. Er behandelte die wässerige Lösung von 1 Mol. Bleinitrat (50 g PbN_2O_6 in 1 l Wasser) mit 1 At. metallischem Blei 40 Minuten bei 60—70° oder 30 Minuten in der Siedhitze. Ich erhielt es aus 1Pb: $7PbN_2O_6$ (1 l [2]) oder 1Pb: $4PbN_2O_6$ ($1^1/_2$ oder $^3/_4$ l) oder auch aus $1KNO_2 : 1PbN_2O_6$ (850 ccm [3]). Dauerte die Einwirkung von 1 At. Blei auf 1 Mol. Bleinitrat bei 60—70° oder 100° etwa $2^1/_2$ Stunde, so erhielt VON LORENZ das Salz $\mathbf{2PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 3PbO_2H_2 + {}^2/_3H_2O}$. Es ist identisch mit der von mir aus $^1/_2$Pb: $1PbN_2O_6$ ($1^1/_2$ l; 65—70°) dargestellten Verbindung. Diese hatte nur einen etwas höheren Krystallwassergehalt (2 Mol.), der aber dadurch zu erklären ist, daſs ich lufttrockene, v. LORENZ dagegen über Chlorcalcium oder Schwefelsäure getrocknete Präparate analysierte. Durch allmähliche Erhöhung der Menge des auf die Bleinitratlösung wirkenden Bleis konnte ich Salze erhalten, in denen das Verhältnis des Nitrats zum Nitrit auf 10 : 6 und 9 : 6 sank. Das erste dieser Salze, $\mathbf{5PbN_2O_6 + 3PbN_2O_4 + 8PbO_2H_2 + 6H_2O}$, entsteht aus $^5/_8$Pb und $1PbN_2O_6$ ($1^1/_2$ l), das zweite, $\mathbf{3PbN_2O_6 + 2PbN_2O_4 + 5PbO_2H_2 + 4H_2O}$, aus $^3/_4$Pb und $1PbN_2O_6$ ($1^1/_2$ l). Läſst man die Einwirkung von 1Pb auf $1PbN_2O_6$ so lange dauern, bis alles Blei aufgelöst ist, so erhält man (LORENZ 1 l; ich $1^1/_2$ l) das Salz $\mathbf{PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 2PbO_2H_2 + {}^4/_3}$ **(oder 2)** $\mathbf{H_2O}$. Abgesehen vom Krystallwassergehalte wurde diese Formel dem gelben Salze zuerteilt, das PROUST zuerst darstellte, und das alle anderen Forscher, die über den vorliegenden

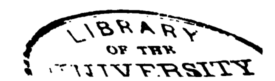
[1] Durch Reduktion mit naszierendem Wasserstoff gefunden.

[2] Die Anzahl Liter bedeutet die zur Lösung von 50 g Bleinitrat benutzte Menge Wasser.

[3] Anzahl Kubikcentimeter Wasser, die zur Lösung von Kaliumnitrit und der 150 ccm des letzteren entsprechenden Menge Bleinitrat verwendet wurde.

Gegenstand arbeiteten, bekommen haben. Nun scheint aber diese Verbindung ohne Krystallwasser — und nur bei der Annahme einer solchen stimmen die Analysenergebnisse der Forscher bis auf BROMEIS einschliefslich mit den von der Formel geforderten Werten hinreichend genau überein — gar nicht zu bestehen. Wenigstens erhielt weder v. LORENZ noch ich bei den wiederholten und verschiedensten Darstellungen ein wasserfreies Salz. Es ist demnach sehr wahrscheinlich, dafs der von den älteren Forschern beschriebenen Verbindung ein etwas höherer PbO- und N_2O_3-Gehalt zukommt, als er der Formel $PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 2PbO_2H_2 + {}^4/_3$(oder 2)$H_2O$ entspricht. Die Forderung von BROMEIS, bei der Darstellung des Salzes die Temperatur möglichst niedrig zu halten, da sonst infolge Zersetzung und Bildung basischerer Verbindungen ein unreines Produkt entstehe, ist unberechtigt, denn das Salz wird auch aus siedender Bleinitratlösung erhalten. Ebenso braucht man zu seiner Darstellung nicht, wie LORENZ verlangt, auf 1 Pb genau $1 PbN_2O_6$ anzuwenden, denn ich bekam es auch aus $^7/_8$ Pb und $1 PbN_2O_6$ ($1^1/_2$ l). Ferner gelang mir seine Darstellung durch Einwirkung von Kaliumnitrit- auf Bleinitratlösung in der Siedhitze, und zwar bildete es sich sowohl aus $^4/_3 KNO_2$ und $1 PbN_2O_6$ als auch aus $^3/_2 KNO_2$ und $1 PbN_2O_6$ und aus $2 KNO_2$ und $1 PbN_2O_6$. Der um $^2/_3$ Mol. niedrigere Krystallwassergehalt, den L. v. LORENZ dem Salze zuschreibt, erklärt sich wie bereits angedeutet. Liefs ich 0.3441 g des nach meiner Formel zusammengesetzten Präparates 6 Tage über Chlorcalcium liegen, so nahm das Gewicht um 0.0036 g, d. h. um 1.05 % ab. Rechnet man unter Berücksichtigung dieser Zahl die von mir für PbO und N_2O_3 gefundenen Mittelwerte auf das nach der LORENZ'schen Formel zusammengesetzte Salz um, so erhält man 78.52 % PbO und 6.70 % N_2O_3, die mit den von LORENZ gefundenen Mittelwerten (78.69 und 6.81 %) ziemlich gut übereinstimmen.

Verwandte v. LORENZ etwas mehr Blei (34 g statt 31.3) als zur Bildung des eben besprochenen Salzes nötig war, etwa $^{11}/_{10}$ Pb auf $1 PbN_2O_6$ (1 l), so erhielt er (7 Stunden bei 60—70°, 100°) $\mathbf{6PbN_2O_6 + 7PbN_2O_4 + 13PbO_2H_2 + 8H_2O}$. Die nächstfolgende bekannte Verbindung, $\mathbf{3PbN_2O_6 + 4PbN_2O_4 + 7PbO_2H_2 + 5H_2O}$, stellte ich aus $3 KNO_2$ und $1 PbN_2O_6$ (1300 ccm) dar. Das Salz $\mathbf{3PbN_2O_6 + 5PbN_2O_4 + 8PbO_2H_2 + 2H_2O}$, das LORENZ aus $1^1/_4$ Pb und $1 PbN_2O_6$ (1 l) bekommen hat, ist seiner Ansicht nach identisch mit dem von BROMEIS als $PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 2PbO_2H_2$ aufgefafsten Salze. $\mathbf{PbN_2O_6 + 2PbN_2O_4 + 3PbO_2H_2 + {}^2/_3H_2O}$ erhielt v. LORENZ aus $1^1/_3$ Pb und $1 PbN_2O_6$,



während ich es bei meinen Arbeiten wasserfrei aus der Mutterlauge des Gemenges bekam, das sich aus $1^1/_4$Pb und $1 PbN_2O_6$ ($1^3/_4$ l) bildete. Eine Verbindung, die im Molekül $^2/_3 PbO_2H_2$ mehr enthielt, $\mathbf{3PbN_2O_6 + 6PbN_2O_4 + 11PbO_2H_2 + 6H_2O}$, entstand bei der Einwirkung von 1 Mol. KNO_2 auf die aus $1 PbN_2O_6$ und 1 Pb sich bildende Lösung. Durch Behandeln von $1 PbN_2O_6$ mit $1^1/_2$Pb konnte von LORENZ neben anderen Verbindungen $\mathbf{PbN_2O_6 + 3PbN_2O_4 + 4PbO_2H_2 + {}^2/_3H_2O}$ darstellen. Ich erhielt ($1^1/_2$ l) unter denselben Versuchsbedingungen ein einziges Salz, das aber eine ganz andere Zusammensetzung als das LORENZ'sche zeigte, während aus der Mutterlauge das krystallwasserfreie $\mathbf{PbN_2O_6 + 3PbN_2O_4 + 4PbO_2H_2}$ anschoſs, das aus der als $PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 2PbO_2H_2$ betrachteten Verbindung von J. BERZELIUS durch Fällen der Hälfte des Bleis mit Schwefelsäure und von CHEVREUL durch Einleiten von Kohlensäure in die Lösung dargestellt worden war. $\mathbf{PbN_2O_6 + 3PbN_2O_4 + 4PbO_2H_2 + 2H_2O}$ konnte ich durch Versetzen der aus $1 PbN_2O_6$ und 1 Pb erhaltenen Lösung mit $2KNO_2$ gewinnen. Eine ähnliche Verbindung, die sich von der vorhergehenden nur durch ein Mehr von $2PbO_2H_2$ und $8H_2O$ unterscheidet, $\mathbf{PbN_2O_6 + 3PbN_2O_4 + 6PbO_2H_2 + 10H_2O}$, krystallisierte wie jene aus der Mutterlauge des unter 8) beschriebenen Salzgemenges. LORENZ will bei der Anwendung von 1 Pb auf $1 PbN_2O_6$ auſser dem Produkte $PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 2PbO_2H_2$ noch eins von der Formel $\mathbf{PbN_2O_6 + 4PbN_2O_4 + 5PbO_2H_2}$, das auch neben den angeführten Verbindungen aus $1^1/_4$—$1^1/_2$Pb und $1 PbN_2O_6$ entstünde, erhalten haben. Ich konnte es aus der Mutterlauge des Salzes darstellen, das (vergl. 11) sich in der mit $1^3/_4$Pb gekochten Lösung von $1 PbN_2O_6$ ($1^1/_2$ l) bildet. Nach v. LORENZ entsteht bei diesen Verhältnissen neben zwei anderen Verbindungen $\mathbf{PbN_2O_6 + 5PbN_2O_4 + 6PbO_2H_2}$. Mit 4 Molekülen Krystallwasser bekam ich dasselbe Salz beim Zusatze von $3KNO_2$ zu der Lösung, die durch Kochen von 1 Pb mit $1 PbN_2O_6$ darstellbar ist.

Aus $2KNO_2$, $1^1/_2$Pb und $1 PbN_2O_6$ wurde auf demselben Wege die Verbindung $\mathbf{3PbN_2O_6 + 6PbN_2O_4 + 8PbO_2H_2 + 6PbO + 4H_2O}$ erhalten. Sie bildet den Übergang zu einer anderen Reihe von Salzen, die nach der allgemeinen Formel $wPbN_2O_6 + xPbN_2O_4 + yPbO_2H_2 + zPbO$ zusammengesetzt sind. Das nächste Glied, $\mathbf{2PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 4PbO_2H_2 + 2PbO}$, bekam ich bei dem Versuche, durch Einwirkung von $1^3/_4$Pb auf ein Gemenge von $1 PbN_2O_6$ und $2KNO_3$ (3 l) ein Bleikaliumdoppelsalz darzustellen. An Stelle von $2KNO_3$ kann auch $2NaNO_3$ oder BaN_2O_6 verwendet werden. Eine ziegelrote Verbin-

dung, $3PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 6PbO_2H_2 + 4PbO$, der aber allem Anscheine nach die Formel $\mathbf{3PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 4PbO_2H_2 + 6PbO}$ zukommt, erhielt BROMEIS neben $PbN_2O_4 + 2PbO$, wenn er die Bleinitratlösung über einem grofsen Überschusse von Blei mehrere Tage lang sieden liefs. Das Salz $\mathbf{PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 2PbO_2H_2 + 2PbO}$, das ich aus $1^1/_2$Pb und $1PbN_2O_6$ (4 Stunden) und aus dem Gemenge, das durch Einwirkung von $1^1/_4$Pb auf $1PbN_2O_6$ entsteht, durch 6stündiges Kochen mit Bleioxyd darstellte, scheint dasselbe zu sein, das PÉLIGOT aus 1 Äq. Nitrat und $1^1/_2$ Äq. Blei und BROMEIS sowohl auf dem gleichen Wege als durch Kochen der Lösung von $PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 2PbO_2H_2$ mit Blei (mit Bleioxyd: PÉLIGOT) bekam. Nur ist der Bleioxydgehalt ihrer Salze im Vergleiche zu dem des meinen etwas zu hoch, der Stickstoffgehalt etwas zu niedrig, so dafs ihnen genau die Formel $\mathbf{PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 3PbO_2H_2 + 2PbO}$ zugeschrieben werden mufs. v. LORENZ hält sie wegen des niedrigen N_2O_3-Gehaltes, aber wohl mit Unrecht, für identisch mit seinem $2PbN_2O_6 + 3PbN_2O_4 + 6PbO_2H_2 + 5PbO$, das er neben einer Anzahl der vorher besprochenen Verbindungen bei Einwirkung von $1^1/_4$—$1^1/_2$Pb auf $1PbN_2O_6$ erhielt. Seine Analysenergebnisse stimmen mindestens ebenso genau wie auf die von ihm angenommene Formel auf die Formel $\mathbf{2PbN_2O_6 + 3PbN_2O_4 + 5PbO_2H_2 + 6PbO}$, die aus später zu erörternden Gründen die wahrscheinlichere ist. Ich bekam dasselbe Salz aus einer zwischen $1^1/_2$ und 2 At. liegenden Menge Blei und 1 Mol. Bleinitrat (2 l). Durch 4stündiges Kochen der Nitratlösung von der Konzentration 1 : 20 mit 2 At. Blei konnte v. LORENZ eine Verbindung darstellen, der er die Formel $PbN_2O_6 + 2PbN_2O_4 + 4PbO_2H_2 + 3PbO$ gab. Ebenso berechtigt und in anderer Weise vorzuziehen ist $\mathbf{PbN_2O_6 + 2PbN_2O_4 + 3PbO_2H_2 + 4PbO}$. Dieselbe Formel hat auch die von mir aus $1^3/_4$Pb und $1PbN_2O_6$ ($1^1/_2$ l) und durch 4stündiges Kochen der Lösung von $PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 2PbO_2H_2 + 2PbO$ mit Bleioxyd erhaltene Verbindung, während das von BROMEIS aus $1^1/_2$Pb und $1PbN_2O_6$ oder durch Kochen von $PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 2PbO_2H_2$ — Lösung mit Bleioxyd dargestellte Salz jedenfalls nicht damit identisch ist, sondern eher der Formel $\mathbf{PbN_2O_6 + 3PbN_2O_4 + 4PbO_2H_2 + 6PbO}$ entspricht. Gab ich zu der Lösung von $1^3/_4$Pb in $1PbN_2O_6$ die Lösung von $1KNO_2$, so schofs aus der Flüssigkeit, die über dem schwer löslichen Niederschlage stand, die Verbindung $\mathbf{PbN_2O_6 + 9PbN_2O_4 + 20PbO}$ an.

Wenn BROMEIS die Lösung des Salzes $PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 2PbO_2H_2$

einige Zeit über Blei sieden liefs, so setzte sich auf den Krystallen von $PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 3PbO_2H_2 + 2PbO$ ein Salz $\mathbf{PbN_2O_4 + PbO_2H_2}$ ab. Durch mehrstündiges Sieden der Lösung von $PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 3PbO_2H_2 + 2PbO$ mit metallischem Blei erhielt er rote oder grüne Krystalle von $\mathbf{PbN_2O_4 + 2PbO}$, die jedenfalls auch schon BERZELIUS, CHEVREUL und PÉLIGOT in Händen hatten, und die wahrscheinlich auch identisch sind mit den von LORENZ aus $1^3/_4$—2Pb und $1PbN_2O_6$ dargestellten, obgleich er für sie die Formel $11PbN_2O_4 + PbO_2H_2 + 20PbO$ aufstellen zu müssen meinte. Ich konnte dasselbe Salz aus dem Waschwasser des schwer löslichen Niederschlages erhalten, der bei der Einwirkung von $1KNO_2$ auf die Lösungen von $1^1/_2$ oder $1^3/_4$ Pb in $1PbN_2O_6$ entstand. Und zwar bekam ich die grünliche BROMEIS'sche Modifikation, deren Bestehen v. LORENZ anzweifelt. Der erwähnte schwer lösliche Rückstand hatte in beiden Fällen die Zusammensetzung $\mathbf{3PbN_2O_4 + 3PbO_2H_2 + 4PbO}$. Dieselbe Verbindung erhielt ich in gelbgrünlichen, zu blumenkohlartigen Massen vereinigten Kryställchen aus der Mutterlauge, die von der Lösung von $1^3/_4$Pb in $1PbN_2O_6$ nach der Ausscheidung des Salzes $PbN_2O_6 + 2PbN_2O_4 + 3PbO_2H_2 + 4PbO$ zurückblieb. Durch äufserste Einwirkung von Blei auf Bleinitratlösung gewannen BERZELIUS, PÉLIGOT, CHEVREUL, BROMEIS und LORENZ die Verbindung $\mathbf{PbN_2O_4 + PbO_2H_2 + 2PbO}$. Ich bekam auf demselben Wege (2 l) das Salz $\mathbf{3PbN_2O_4}$ $\mathbf{PbO_2H_2 + 6PbO}$.

Alle von mir dargestellten Verbindungen sind krystallographisch sehr ähnlich. Es lag deshalb der Gedanke ziemlich nahe, dafs sie zum gröfsten Teile isomorphe Mischungen einiger weniger einfachen Salze sind. Im nachfolgenden ist der Versuch gemacht worden, alle einschlägigen bekannten Verbindungen auf die einfachen Formen:

$PbN_2O_6 + PbO_2H_2$,
$PbN_2O_6 + 2PbO_2H_2$ (oder 2PbO),
$PbN_2O_6 + PbO_2H_2 + 2PbO$,
$PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 2PbO_2H_2$,
$PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 2PbO_2H_2 + 2PbO$,
$PbN_2O_4 + PbO_2H_2$,
$PbN_2O_4 + 2PbO$,
$PbN_2O_4 + PbO_2H_2 + 2PbO$

zurückzuführen. Die erste Formel bei jeder Nummer ist die durch die Analyse gefundene rohe, die zweite Formel die auseinander gezogene, die das betreffende Salz zu den vorstehenden einfachen Formen in Beziehung setzt.

1) $PbN_2O_6 + PbO_2H_2 = PbN_2O_6 + PbO_2H_2$,

ifse, perlmutterglänzende Blättchen, an denen aufser der grofs entwickelten iche, mit der sie aufliegen, nur ein paralleles Kantenpaar wahrzunehmen war; slöschung 19—20° zu jener Kantenrichtung. — Oder: lichtstrohgelbe, pfriemmige, stark aggregierte Kryställchen mit schiefer Endigung; Auslöschung ra 13° zur Längsrichtung. — Oder: zarte, säge- und federförmige Skelette; rhombisch.

$2PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 3PbO_2H_2$ [1] $= (PbN_2O_6 + PbO_2H_2) + (PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 2PbO_2H_2)$,

ır zarte, schief rhombische Tafeln von schwefelgelber Farbe (L.).[2] — Hell-lbe, perlmutterglänzende Schüppchen von meist sechseckigem Umrisse; Auslöschung parallel einer Kante.

$5PbN_2O_6 + 3PbN_2O_4 + 8PbO_2H_2 = 2(PbN_2O_6 + PbO_2H_2) + 3(PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 2PbO_2H_2)$,

ıwefelgelbe, perlmutterglänzende, dünn tafelförmige Krystalle und schuppige Aggregate; rhombisch a $a = 106°$.

$3PbN_2O_6 + 2PbN_2O_4 + 5PbO_2H_2 = (PbN_2O_6 + PbO_2H_2) + 2(PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 2PbO_2H_2)$,

ıwefelgelbe, glänzende, tafelförmige Kryställchen; rhombisch; $\infty \bar{P} \infty$, ∞P, P; ıslöschung parallel Kante $\infty P : \infty \bar{P} \infty$. a $a = 106°$.

5) $PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 2PbO_2H_2 = PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 2PbO_2H_2$,

ohgelbe, glänzende Blätter, rektanguläre Prismen mit rhombischer Pyrade (B.). — Sechsseitige, citronengelbe Tafeln (L.). — Krystallsystem, Form d Winkelverhältnisse sind dieselben wie bei 4). Oder: zarte, perlmutterinzende, hellgelbe Täfelchen; rhombisch; entweder a oder a

oder a $\times$ $a = 107°$.

$6PbN_2O_6 + 7PbN_2O_4 + 13PbO_2H_2 = 6(PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 2PbO_2H_2) + (PbN_2O_4 + PbO_2H_2)$,

wie 5) (L.).

$3PbN_2O_6 + 4PbN_2O_4 + 7PbO_2H_2 = 3(PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 2PbO_2H_2) + (PbN_2O_4 + PbO_2H_2)$,

rhombische Täfelchen; wie die beschriebenen.

$3PbN_2O_6 + 5PbN_2O_4 + 8PbO_2H_2 = 3(PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 2PbO_2H_2) + 2(PbN_2O_4 + PbO_2H_2)$,

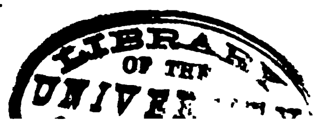
Form wie 5); Farbe dunkler (L.).

$PbN_2O_6 + 2PbN_2O_4 + 3PbO_2H_2 = (PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 2PbO_2H_2) + (PbN_2O_4 + PbO_2H_2)$,

e 8) (L.); orangegelbe, glänzende, schuppig aggregierte Kryställchen rhombisch a $a = 100°$.

[1] Der Krystallwassergehalt ist hier und im folgenden vernachlässigt.

[2] L. = v. Lorenz, B. = Bromeis, P. = Péligot, Ch. = Chevreul; die übrigen ystallographischen Angaben sind von Dr. Müller-Charlottenburg.



10) $PbN_2O_6 + 3PbN_2O_4 + 4PbO_2H_2 = (PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 2PbO_2H_2) + 2(PbN_2O_4 + PbO_2H_2)$,

Farbe wie 8), mit einer tieferen Nüance; die Form nähert sich gestreckten dünnen Tafeln (L.). — Die beschriebenen rhombischen Krystalle, doch herrscht weniger der tafelförmige als der prismatische Habitus.

11) $PbN_2O_6 + 3PbN_2O_4 + 6PbO_2H_2 = PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + (2PbO_2H_2) + 2(PbN_2O_4 + 2PbO_2H_2)$,

orangegelbe, glänzende Kryställchen, wie 16).

12) $PbN_2O_6 + 4PbN_2O_4 + 5PbO_2H_2 = (PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 2PbO_2H_2) + 3(PbN_2O_4 + PbO_2H_2)$,

schön dunkel-honiggelbe, lange, dünne Tafeln (L.). — Goldgelbe, glasglänzende, tafelförmige, rhombische Kryställchen; die Form stimmt mit der der früheren Salze überein.

13) $PbN_2O_6 + 5PbN_2O_4 + 6PbO_2H_2 = (PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 2PbO_2H_2) + 4(PbN_2O_4 + PbO_2H_2)$,

dieselben rhombischen Krystalle wie bei 10).

14) $2PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 4PbO_2H_2 + 2PbO = (PbN_2O_6 + 2PbO_2H_2) + (PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 2PbO_2H_2 + 2PbO)$,

dunkelgelbe, wenig durchsichtige und wenig glänzende, rhombische Kryställchen; ∞P und ein ziemlich steiles Brachydoma.

15) $3PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 4PbO_2H_2 + 6PbO = 2(PbN_2O_6 + PbO_2H_2 + 2PbO) + (PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 2PbO_2H_2 + 2PbO)$,

hell ziegelrote, rhombische Krystalle; ∞P von 123° und $P\infty$ von 63°; spaltbar parallel $0P$, weniger parallel ∞P (B.).

16) $PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 2PbO_2H_2 + 2PbO = PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 2PbO_2H_2 + 2PbO$,

orangegelbe, glänzende rhombische Schüppchen; $\infty \bar{P} \infty$, $\infty \breve{P} \infty$, P; Auslöschung parallel Kante $\infty \bar{P} \infty : \infty \breve{P} \infty$ $a = 106—107°$.

17) $2PbN_2O_6 + 3PbN_2O_4 + 5PbO_2H_2 + 6PbO = 2(PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 2PbO_2H_2 + 2PbO) + (PbN_2O_4 + PbO_2H_2 + 2PbO)$,

orangefarben (L.). — Feinkörniges Pulver, dessen fast undurchsichtige Körnchen Krystallform kaum erkennen lassen.

18) $PbN_2O_6 + 2PbN_2O_4 + 3PbO_2H_2 + 4PbO = (PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 2PbO_2H_2 + 2PbO) + (PbN_2O_4 + PbO_2H_2 + 2PbO)$,

orangegelbe, undurchsichtige Kryställchen.

19) $PbN_2O_6 + 3PbN_2O_4 + 4PbO_2H_2 + 6PbO = (PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 2PbO_2H_2 + 2PbO) + 2(PbN_2O_4 + PbO_2H_2 + 2PbO)$,

orangerote Krystalle, stärker glänzend und flächenreicher als 15) (B.).

20) $PbN_2O_6 + 9PbN_2O_4 + 20PbO = (PbN_2O_6 + 2PbO) + 9(PbN_2O_4 + 2PbO)$,

citronengelbe, rhombische, prismatische Kryställchen; ∞P, $\infty \bar{P} \infty$, $0P$.

21) $PbN_2O_4 + PbO_2H_2 = PbN_2O_4 + PbO_2H_2$,

rektanguläre Prismen mit rhombischen Pyramiden, am Ende infolge Zwillingsbildung einspringende Winkel (B.) — Ziemlich lange, goldgelbe Nadeln.

22) $PbN_2O_4 + 2PbO = PbN_2O_4 + 2PbO$,

kleine, konzentrisch, halbkugelförmig angeordnete Nadeln, ziegelrot bis grün (B.). — Lebhaft rote Nadeln, zu kleinen Wärzchen und konzentrisch-strahligen Drusen vereinigt (L.). — Gelbgrünliche, wenig durchsichtige, prismatische, rhom-

she Kryställchen. ∞P, $\infty \bar{P} \infty$, $\check{P} \infty$; meist zu blumenkohlartigen Gebilden vereinigt.

$3PbN_2O_4 + 3PbO_2H_2 + 4PbO = 2(PbN_2O_4 + PbO_2H_2 + 2PbO) + (PbN_2O_4 + PbO_2H_2)$,

ies, gelbes Krystallpulver, dessen prismatische Kryställchen fast vollkommen lurchsichtig sind, wie es scheint infolge Zersetzung (sie zeigen Aggregatarisation). Oder: gelbgrünliche, am Aufsitzpunkte gelber nüancierte, blumenkohlartige Krystallaggregationen.

24) $PbN_2O_4 + PbO_2H_2 + 2PbO = PbN_2O_4 + PbO_2H_2 + 2PbO$,

schfarbene, schwach rosenrote und hell-grünbraune, stark seidenglänzende me Prismen, die sich konzentrisch um einen gemeinsamen Mittelpunkt lagern (Ch., P., B.).

$3PbN_2O_4 + PbO_2H_2 + 6PbO = (PbN_2O_4 + PbO_2H_2 + 2PbO) + 2(PbN_2O_4 + 2PbO)$,

gelbbräunliche, seidenglänzende, konzentrisch angeordnete Nadeln.

Von den bekannten basischen Salzen lassen sich in dieses stem nur drei nicht ungezwungen einordnen. Es sind dies : von mir dargestellten: $3PbN_2O_6 + 6PbN_2O_4 + 11PbO_2H_2$ und $^{\prime}bN_2O_6 + 6PbN_2O_4 + 8PbO_2H_2 + 6PbO$ und das von Bromeis erltene „$^2/_7$ untersalpetersaure Bleioxyd", nach moderner Schreibise $PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 3PbO_2H_2 + 2PbO$. $3PbN_2O_6 + 6PbN_2O_4$ $11PbO_2H_2$ steht dem im System unter 9) beschriebenen Salze PbN_2O_6 $2PbN_2O_4 + 3PbO_2H_2$ sehr nahe; es unterscheidet sich von ihm r durch ein Mehr von $^2/_3 PbO_2H_2$. Zu erklären ist es ähnlich e die beiden anderen Verbindungen. $3PbN_2O_6 + 6PbN_2O_4 + 8PbO_2H_2$ $6PbO$ ist ein ziemlich feinkörniges Krystallpulver, das meist nur s Fragmenten zerbrochener Kryställchen besteht; doch finden sich ch bestimmtere Krystalle, die mit den bekannten rhombischen entisch sind. Man kann es vielleicht erklären als $3(PbN_2O_6$ $PbN_2O_4 + 2PbO) + 3(PbN_2O_4 + 2PbO_2H_2)$, das $2PbO_2H_2$ gelöst thält, wenn man es nicht vorzieht, es als $3(PbN_2O_6 + PbN_2O_4$ $2PbO) + 2(PbN_2O_4 + 3PbO_2H_2) + (PbN_2O_4 + 2PbO_2H_2)$ anzusehen. nlich wäre $PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 3PbO_2H_2 + 2PbO$ das Salz PbN_2O_6 $PbN_2O_4 + 2PbO_2H_2 + 2PbO$ plus PbO_2H_2.

Ich habe die Verbindung $PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 2PbO_2H_2 + 2PbO$ if dieselbe Weise darstellen können, wie Péligot und Bromeis r um $1PbO_2H_2$ reicheres Salz. Doch geben letztere für ihr Prärat 86.66 und 86.42 % PbO, 3.17 und 3.18 % N, an, während h 85.73 % PbO und 3.64 % N fand. Der Stickstoffgehalt macht unwahrscheinlich, dafs es, wie v. Lorenz behauptet, mit dem n ihm dargestellten Salze $2PbN_2O_6 + 3PbN_2O_4 + 6PbO_2H_2 + 5PbO$ entisch ist, das nach seinen Analysen einen Stickstoffgehalt von 40 % hat.

Hält man an der Existenz der auf S. 148 aufgestellten acht einfachen Salze fest und betrachtet die anderen hier in Betracht kommenden Verbindungen als isomorphe Mischungen je zweier dieser Salze, so kann man sich den Verlauf der Umwandlung von Bleinitrat in basische Nitrate, Nitrat-Nitrite und Nitrite folgendermafsen vorstellen.

Bei der Einwirkung von metallischem Blei auf wässerige Bleinitratlösung bildet sich zunächst basisches Bleinitrat. LORENZ stellte für diese Reaktion die Gleichung auf:

$$5PbN_2O_6 + 4H_2O + 3Pb = 4(PbN_2O_6 + PbO_2H_2) + 2NO.$$

In Wirklichkeit wird aber bei diesem Verhältnisse von Blei zu Bleinitrat bereits ein Teil des letzteren zu Nitrit reduziert; dasselbe geschieht, wenn man auf 1 Blei 4 Bleinitrat anwendet, während das einfach-basische Nitrat allein bei ungefährer Verdoppelung der Bleinitratmenge erhalten wird:

$$7PbN_2O_6 + Pb + 4H_2O = 4(PbN_2O_6 + PbO_2H_2) + 6NO_2 + O_2.$$

Bei der Einwirkung von 1 Pb auf $4PbN_2O_6$ entsteht zwar bereits Nitrit, es geht aber bei der angewendeten Konzentration in die Mutterlauge, und nur einfach-basisches Nitrat krystallisiert aus. Dagegen erhält man bei dem Verhältnisse der auf einander wirkenden Körper $= 1:2$ oder $1:x$, wo $x < 2$ ist, isomorphe Gemenge von einfach-basischem Bleinitrat mit einfach-basischem Bleinitrat-Nitrit. Dieses bildet sich allein aus $7Pb : 8PbN_2O_6$ und $1Pb : 1PbN_2O_6$, im letzteren Falle nach der Gleichung:

$$2PbN_2O_6 + 2Pb + 2H_2O = (PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 2PbO_2H_2).$$

Erhöht man die Menge des Bleis, mit dem man die Bleinitratlösung kocht, allmählich, so krystallisieren isomorphe Mischungen des einfach-basischen Bleinitrat-Nitrits mit einfach-basischem Nitrit. Das letztere ist zwar auf diesem Wege dargestellt worden, aber nur in kleiner Menge und in Begleitung eines anderen Salzes. Die Reaktion geht nämlich nach der Gleichung vor sich:

$$4PbN_2O_6 + 5Pb + 4H_2O = (PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 3PbO_2H_2 + 2PbO) + (PbN_2O_4 + PbO_2H_2) + 2NO_2.$$

Die Verhältnisse, unter denen es allein erhalten werden kann, sind noch nicht erforscht. Wendet man auf 1 Bleinitrat $1^1/_2$ Blei an, so erhält man ein zweifach-basisches Bleinitrat-Nitrit:

$$5PbN_2O_6 + 7Pb + 4H_2O = 2(PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 2PbO_2H_2 + 2PbO) + 2NO.$$

Vorher entstehen isomorphe Mischungen dieses Salzes mit zweifach- und dreifach-basischem Bleinitrat. Die beiden letzteren Ver-

indungen sind allein auf diese Art noch nicht dargestellt worden. ıre Bildung machen die Gleichungen anschaulich:

$$5PbN_2O_6 + 4Pb = 3(PbN_2O_6 + 2PbO) + 4NO + O_2;$$

$$5PbN_2O_6 + 4Pb + 6H_2O = 3(PbN_2O_6 + 2PbO_2H_2) + 4NO + O_2;$$

$$2PbN_2O_6 + 2Pb + H_2O = (PbN_2O_6 + PbO_2H_2 + 2PbO) + NO + O.$$

Wird die Menge des Bleis, das mit der Lösung von 1 Mol. leinitrat erhitzt wird, nach und nach auf $1^3/_4$ At. gesteigert, so ekommt man isomorphe Mischungen des vorher erwähnten zweifach-asischen Nitrat-Nitrits mit einem dreifach-basischen Bleinitrit. ieses entsteht allein durch äufserste Einwirkung von Blei auf Blei-itratlösung:

$$5PbN_2O_6 + 11Pb + 4H_2O = 4(PbN_2O_4 + PbO_2H_2 + 2PbO) + 2NO.$$

Die thatsächlichen Mengen der Bestandteile, die bei der Dar-ellung dieses Salzes zu verwenden sind, entsprechen ziemlich genau en durch diese Gleichung geforderten. Läfst man Mengen Blei, ie zwischen $1^3/_4$ und $2^1/_5$ Atomen (gegen $1PbN_2O_6$) liegen, ein-irken, so erhält man zunächst ein isomorphes Gemisch von drei-ch- und einfach-basischem Nitrit, dann ein zweifach-basisches Nitrit:

$$PbN_2O_6 + 2Pb = (PbN_2O_4 + 2PbO)$$

ıd darauf ein isomorphes Gemenge aus diesem Salze mit dem eifach-basischen Nitrit. Will man die Verbindung $PbN_2O_6 + 3PbN_2O_4 \cdot 6PbO_2H_2$ nicht als Salz $PbN_2O_6 + 3PbN_2O_4 + 4PbO_2H_2$ betrachten, dem Bleihydroxyd gelöst ist, so mufs man noch ein zweites veifach-basisches Nitrit in diese Reihe aufnehmen. Es würde nach er Gleichung entstehen:

$$PbN_2O_6 + 2Pb + 2H_2O = (PbN_2O_4 + 2PbO_2H_2).$$

Statt eins der Salze dieser Reihe in ein anderes mit höherem leioxydgehalt durch Behandeln mit metallischem Blei überzuführen, ınn man sich auch des Bleioxyds bedienen, wie im experimen-llen Teile unter 14) und 15) gezeigt worden ist.

Läfst man Kaliumnitritlösung in der Siedhitze auf Blei-tratlösung wirken, so entsteht, ebenso wie beim Erhitzen der leinitratlösung mit Blei, zuerst einfach-basisches Bleinitrat nach er Gleichung:

$$2PbN_2O_6 + 2KNO_2 + H_2O = (PbN_2O_6 + PbO_2H_2) + 2KNO_3 + N_2O_3.$$

Man erhält es auch, wenn man statt des durch die Gleichung dingten Verhältnisses $PbN_2O_6 : KNO_2 = 1 : 1$ 3 Bleinitrat auf 4 Ka-ımnitrit anwendet. Nimmt man das Verhältnis der auf einander

wirkenden Salze = 2:3 oder = 1:2, so entsteht einfach-basisches Bleinitrat-Nitrit, im letzteren Falle nach der Gleichung:

$$4\,PbN_2O_6 + 8\,KNO_2 + 2\,H_2O = (PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 2\,PbO_2H_2) + 8\,KNO_3 + 4\,NO.$$

Weitere einfache Salze wurden auf diesem Wege nicht dargestellt, doch sind durch Steigerung des Kaliumnitritzusatzes jedenfalls die Verbindungen, die auf die zuerst beschriebene Art zu erhalten waren, auch auf diese zu erlangen. Dafür spricht, daſs durch Kochen von 1 Bleinitrat mit 3 Kaliumnitrit in Lösung das Salz $3\,PbN_2O_6 + 4\,PbN_2O_4 + 7\,PbO_2H_2$ dargestellt werden konnte, das nach den vorhergehenden Erörterungen als eine isomorphe Mischung von $3(PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 2\,PbO_2H_2)$ mit $(PbN_2O_4 + PbO_2H_2)$ aufgefaſst werden muſs. Die Bildung des einfach-basischen Bleinitrits würde vielleicht nach der Gleichung:

$$3\,PbN_2O_6 + 12\,KNO_2 + 2\,H_2O = (PbN_2O_4 + PbO_2H_2) + 12\,KNO_3 + PbO_2H_2 + 4\,N$$

erfolgen. Daſs Bleihydroxyd bei der Reaktion entsteht, wurde bei der Darstellung des eben erwähnten isomorphen Gemisches beobachtet. Ob sich an Stelle des Stickoxyds, das sich bei den untersuchten Verhältnissen immer in reichlicher Menge bildet, mit der Steigerung des Kaliumnitritzusatzes Stickstoff entwickeln würde, müſsten weiter fortgesetzte Versuche ergeben.

Ebenso wie in diesen Reaktionen die Einwirkung des Kaliumnitrits auf Bleinitratlösung ganz analog der des Bleis verläuft, wandelt es auch ähnlich dem Blei die Anfangsprodukte dieser Reihe in folgende Glieder derselben um. Beispielsweise bildet sich aus einfach-basischem Bleinitrat-Nitrit das isomorphe Gemisch $PbN_2O_6 + 3\,PbN_2O_4 + 4\,PbO_2H_2$ nach der Gleichung:

$$3(PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 2\,PbO_2H_2) + 6\,KNO_2 + 2\,H_2O = (PbN_2O_6 + 3\,PbN_2O_4 + 4\,PbO_2H_2) + 4\,PbO_2H_2 + 6\,KNO_3 + 4\,NO.$$

Die einfachen höheren Glieder der Reihe kann man sich nach folgenden Gleichungen entstehen denken:

$$2\,PbN_2O_6 + 2\,Pb + 2\,KNO_2 + 2\,H_2O = 2(PbN_2O_4 + PbO_2H_2) + 2\,KNO_3,$$

$$3\,PbN_2O_6 + 4\,Pb + 2\,KNO_2 + H_2O = 2(PbN_2O_4 + 2\,PbO) + 2\,KNO_3 + PbO_2H_2 + 2\,NO + O,$$

$$2\,PbN_2O_6 + 3\,Pb + 2\,KNO_2 + 2\,H_2O = (PbN_2O_4 + PbO_2H_2 + 2\,PbO) + 2\,KNO_3 + PbO_2H_2 + 2\,NO.$$

Die in diesen Gleichungen angenommenen Verhältnisse der auf einander wirkenden Agentien sind annähernd dieselben, wie sie praktisch angewendet wurden. Einen Anspruch auf strenge Genauigkeit können sie aber nicht machen, da die betreffenden Salze entweder nur in isomorpher Mischung oder doch neben einander erhalten wurden.

Die vorstehende Arbeit wurde im Wintersemester 1890/1891 und während des Sommersemesters 1891 im Anorganischen Laboratorium der kgl. technischen Hochschule zu Berlin ausgeführt und beendet.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Oktober 1895.

Über den Einflufs der Zeit auf das Zusammenschweifsen geprefster Kreide.

Von

W. Spring.[1]

Bei meinen ersten Versuchen über die Eigenschaft fester Körper, sich unter einem starken Druck zusammenzuschweifsen, habe ich schon bemerkt, dafs die eingetretene Wirkung keineswegs bei allen Körpern im gleichen Grade hervorgerufen wurde. Die einen liefsen sich mehr oder weniger zusammenschweifsen, die anderen dagegen haben nur mehr oder weniger zerreibliche Gebilde geliefert.

Der Erfolg oder Nichterfolg der Versuche konnte, wie es schien, nicht einer und derselben Ursache zugeschrieben werden. Man weifs z. B., dafs die Weichheit eines Körpers, oder seine Plastizität keineswegs ausschliefsliche Bedingungen eines guten Resultates sind. Teilchen von Schwefel oder von Wismut, die gewifs keine weichen oder plastischen Körper sind, schweifsen sich unter Druck nichtsdestoweniger ebensowohl zusammen, wie Blei- oder Zinnfeile. Die Härte giebt auch kein bestimmtes Merkmal über den Nichterfolg der Zusammenpressung der Pulver, denn Talk und Gips haben viel weniger gute Resultate geliefert als Kalisalpeter und Kupferspäne. Man könnte sich fragen, ob das Zusammenschweifsen der Teilchen eines festen Körpers nicht vielmehr spezielle molekulare Bewegungen, die denen der Flüssigkeit ähnlich sind, zur Ursache hat, Bewegungen, deren Häufigkeit an der Berührungsfläche der Teilchen — sowie in der Tiefe selbst — nicht nur von der Temperatur, aber auch von der chemischen Natur der betreffenden Körper abhängig ist. Ist es so, dann wären die gut zusammenschweifsenden Körper solche, welche sich schnell zusammenschweifsen, weil in einer gegebenen Zeit die förderlichen Molekularbewegungen sehr häufig aufträten, während die andern Körper ein

---

[1] Ins Deutsche übertragen von O. Unger.

unvollkommenes oder gar kein Resultat gäben, wie ich für die Kohle bewiesen habe, weil während der Dauer des Druckes diese inneren Bewegungen sich nicht mit genügender Häufigkeit wiederholt haben. Aus dieser Bemerkung folgt unmittelbar, dafs der Grad der Zusammenschweifsung, die durch den Druck hervorgerufen wird, eine Funktion der Zeit sein mufs; ein Körper, der infolge eines Druckes von wenigen Augenblicken nur ein mangelhaftes Resultat giebt, kann mit der Zeit ein mehr und mehr vollständiges liefern. Dieser Schlufs ist einer experimentellen Prüfung fähig; seit der Auffindung der Resultate, an die ich eben in grofsen Zügen erinnerte, war ich auch bestrebt, mich zu versichern, ob die Zeit einen wahrnehmbaren Einflufs auf die Zusammenschweifsung eines starkem Druck ausgesetzten Pulvers ausübt.

Ich schlofs also im Juni 1878 in die Schraubenpresse, die ich für meine vorläufigen Versuche[1] verwandt hatte, eines der Pulver ein, dessen Zusammenschweifsung viel zu wünschen übrig gelassen hatte und überliefs den Apparat bei der Temperatur des Laboratoriums sich selbst bis Ende September dieses Jahres, also während 17 Jahren, 3 Monaten. Die Resultate dieses langen Versuches will ich hiermit bekannt machen.

Die diesem Versuche unterworfene Substanz war vollkommen weifse und ganz trockene senonische Kreide. Bei einem Druck von 6000—7000° Atm. während einiger Augenblicke hatte sie nur sehr unvollkommenen Zusammenhalt ergeben und war zerreiblicher, als die weichsten Schreibkreiden.

Dieses Pulver wurde in den Apparat gebracht, und der Schraubstock zugezogen, bis er sich nicht mehr rührte. Man kann annehmen, dafs es während der 17 Jahre seiner Einschliefsung infolge der elastischen Wirkung des Stahles des Apparates zusammengeprefst wurde.

Als ich den Schraubstock öffnete, fand ich den stählernen Stempel, der in den Cylinder eindrang, vollkommen zerdrückt vor. Er war wie geknetet durch den Druck und füllte die Höhlungen des Apparates aus. Ich führe das an, weil es einen Begriff von der Gröfse des Druckes giebt, der auf der Kreide lastete; er hatte die Arbeit zur Grenze, die notwendig ist, um eine dauernde Deformierung des Stahles zu erzeugen.

---

[1] *Bull. de l'Acad. de Belgique*, 1878. [2] **45**, 746.

Infolge der Zudrückung des Stempels war es nicht möglich, den Cylinder komprimierter Kreide aus dem Apparat herauszubringen. Ich mufste mich also entschliefsen, den stählernen Apparat in zwei Teile zu sägen, um die Kreide blofszulegen. Die Säge wurde stets so geführt, dafs die Kreide nicht geritzt wurde. Die zwei Teile des Apparates wurden schliefslich auseinandergebrochen. Der Bruch ging natürlich durch die Kreide. Er gestattete vorerst, festzustellen, dafs die Kreide nicht mehr in ihrer ganzen Masse weifs war. In einer Dicke von 1—$1^1/_2$ mm von der Fläche der Berührung mit dem Druckapparat zeigte sie ein helles Ockergelb, während der Kern ihrer Masse die weifse Farbe gewahrt hatte. Es hatte also eine Diffusion einer Eisenverbindung in die Kreide stattgefunden, trotz des festen Zustandes der Körper; die Eisenmoleküle hatten 17 Jahre gebraucht, um $1^1/_2$ mm in die Kreide einzudringen. Dieses Resultat bestätigt augenfällig andere Beobachtungen, die ich über die Diffusion fester Körper machte, und speziell die, welche sich auf die chemische Reaction zwischen Bariumsulfat und Natriumkarbonat in festem Zustand und unter Druck[1] bezogen, eine Reaktion, welche zu einem Gleichgewichtszustand führt wie in dem Fall, wo sie in geschmolzenes Natriumcarbonat vor sich geht.

Dann bemerkt man, dafs die Natur des Bruches dieser geprefsten Kreide sehr stark von dem Bruch der geballten Kreide verschieden ist; statt mehr oder weniger gerade zu sein, ist er deutlich muschlich und erinnert vollkommen an den Bruch gewisser lithographischer Kalke. Die Ähnlichkeit ist in den Teilen besonders frappant, wo die Eisenverbindung eingedrungen ist, da die gelbliche Farbe noch eine gröfsere Annäherung an den lithographischen Kalkschiefer bedingt.

Die Härte der Masse hat erheblich zugenommen. Es ist nicht mehr möglich, mit dem komprimierten Cylinder Striche zu ziehen, selbst nicht auf rauhem Holz. Die Härtezunahme ist übrigens nicht in der ganzen Masse gleich. Gegen die mittleren Teile zu ist sie relativ schwach: man kann mit Hilfe des Nagels ritzen, aber auf der Aufsenfläche nähert sich die Härte der des Marmors, wenn sie derselben nicht vollständig gleich ist.

Die Aufsenfläche des Cylinders, die wohl sicherlich den stärksten Druck ausgehalten hat, war aufserdem besonders bemerkenswert.

---

[1] *Bull. de l'Acad. de Belgique*, 1885. [3] **10**, 204.

Sie war ganz glatt, wie von einer Glasur überzogen, und erinnerte an gewisse, sogenannte Gleitflächen, die man sehr häufig bei alten Gesteinen beobachtet.

Mit Hilfe des Mikroskops bemerkt man deutlich, dafs sie von Teilchen gebildet wird, die bis in eine Tiefe von mehr als $^1/_{20}$ mm durchsichtig und von mehr oder weniger brauner Farbe (Eisen) sind. In den Brüchen sieht man deutlich ebene Flächen, die sehr klein sind, deren Lage aber allgemein um 45° gegen die Richtung des Cylinders geneigt ist, auch erwecken die winkligen Umrisse unmittelbar den Gedanken, dafs man es hier mit Spaltungsflächen, infolgedessen mit krystallisierter Substanz zu thun hat.

Indem ich den Cylinder mit einer Stahlspitze abkratzte, trennte ich Teilchen dieser durchsichtigen Hülle ab und untersuchte sie mit dem Mikroskop im polarisierten Licht. Der gröfste Teil dieser abgekratzten Teilchen war undurchsichtig, weil sie noch an kompakter und nicht veränderter Kreide hingen, oder sie waren dunkelbraun durchsichtig; nur ein kleiner Teil war gut abgetrennt und zeigte wieder vollkommen die auf dem Bruche beobachteten Spiegelflächen. Diese Teilchen blieben bei gekreuzten Nicols hell, oder sie erhielten eine gelbe, rosa oder grüne Färbung, andere wurden im gekreuzten Licht dunkel. Diese letzteren waren also entweder amorph oder senkrecht zur optischen Axe gebrochen.

Mein Kollege, Prof. G. Cesaro, ebenso Hr. H. Arctowski, hatten die Güte, dieses Produkt ebenfalls zu untersuchen; ihr Befund stimmte mit dem meinigen überein.

Aus den vorhergehenden Beobachtungen folgt, dafs die Dauer des Druckes sich bei der Zusammenschweifsung eines Pulvers sehr deutlich bemerkbar macht. Der feste Zustand der Materie schliefst die Molekularbewegungen des flüssigen Aggregatzustandes nicht vollständig aus. Es scheint nur, dafs diese um so weniger häufig sind, oder um so entgegengesetzter in ihren Bethätigungen sind, je niedriger die Temperatur ist.

Die Untersuchungen, welche ich über die selbstthätige Zusammenschweifsung der Metalle unter ihrem Schmelzpunkt und über die gewissen Sulfide in Pulverform angestellt habe, sprechen ebenso zu Gunsten dieser Ansicht.

Dieser Rest vom flüssigen Zustand, wenn man so sagen darf, der die Folge eines Mangels an Ruhe in der relativen Bewegung der Moleküle sein könnte, hat nicht nur die Wirkung, in den Massen der

festen Körper die Lösungen wieder herzustellen; er erlaubt auch mit der Zeit eine Orientierung der Moleküle, und ruft den Übergang der Materie in ihre dichteste, d. h. beständigste Modifikation hervor. Letztere ist auch fast immer ein krystallinischer Zustand.

Wenn man diese Erscheinungen unter einem Gesichtspunkt zusammenfaſst, erkennt man im Anschluſs an den vorstehenden Versuch, daſs Teilchen fester Körper, z. B. Sandkörner, auf einen lockeren Haufen geschichtet, unter gewöhnlichen Bedingungen unendlich lange liegen bleiben würden, ohne sich zusammenzuschweiſsen, weil der wirkliche physische Kontakt diesen Teilchen fehlt. Zwischen den Sandkörnern hängt sehr häufig Feuchtigkeit und stets Luft, deren Gegenwart genügt, um jedes Körnchen zu isolieren. Aber wenn infolge eines genügend groſsen Druckes Luft und Wasser weggedrückt werden, wird der wirkliche Kontakt eintreten und die Arbeit der Zusammenschweiſsung beginnen und kürzere oder längere Zeit anhalten, je nach den Bedingungen, die jedem komprimierten Körper eigen sind. Wenn letzterer dichtere allotropische Zustände annehmen kann, z. B. krystallisiert auftreten kann, wird er um so schneller krystallisieren, je geeigneter die Temperatur ist.

Die Thatsachen, die ich beobachten konnte, werden vielleicht dazu beitragen, einiges Licht auf die Frage der Verfestigung der natürlichen Gesteine zu werfen. Sie können uns begreiflich machen, warum die festesten und dichtesten Gesteine allgemein auch die ältesten sind, und sie erklären uns die Gegenwart der Milliarden mikroskopischer Krystalle, die man in gewissen Gesteinen beobachtet hat, z. B. in den Phylladen, die sich anscheinend erst nach dem Absatz der Anschwemmungen entwickelt haben, welche zur Bildung dieser neptunischen Schichten notwendig gewesen sind.

Lüttich, Institut de chimie générale, 11. Oktober 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Oktober 1895.

Über die Reaktion zwischen Ferrisalzen und Jodiden in wässeriger Lösung.[1]

Von

F. W. Küster.

Vor zwei Jahren, gelegentlich der Naturforscherversammlung in Nürnberg, machte Seubert die ersten Mitteilungen über seine ebenso eingehenden wie sorgfältigen Untersuchungen bezüglich der Reaktionen zwischen Ferrisalzen und Jodiden. Es wurden damals nur Thatsachen mitgeteilt, jedoch nichts darüber, ob und in wie weit diese Thatsachen mit den im Vordergrunde des Interesses stehenden modernen Theorien über das Wesen von sich in wässerigen Salzlösungen abspielenden Reaktionen in Einklang zu bringen seien, oder nicht. Im unmittelbaren Anschlufs an die interessanten, dort gemachten Mitteilungen erlaubte ich mir deshalb kurz darauf hinzuweisen, dafs das umfangreiche, mit so viel Fleifs gesammelte experimentelle Material augenscheinlich erst zu übersehen sei und dem Verständnis näher gerückt werde, wenn man es vom Standpunkt dieser neueren Theorie aus betrachte — was ich auch schon damals an einigen Beispielen erläutern konnte.

Trotzdem nun inzwischen mehrfach und von verschiedenen Seiten in Referaten über die weiteren diesbezüglichen Arbeiten Seubert's auf die Notwendigkeit der Heranziehung dieser Hypothese hingewiesen worden ist, so werden in diesen Arbeiten dennoch immer wieder anderweitige Erklärungen der Resultate zu geben versucht, die mit den modernen Lehren in Widerspruch geraten. Ich will deshalb versuchen an dieser Stelle kurz nachzuweisen, dafs die gegenwärtige Theorie der Elektrolyte auch hier uns keineswegs im Stiche läfst. Das Beobachtungsmaterial „über die Reaktion zwischen Ferrisalzen und Jodiden in wässeriger Lösung“ läfst sich vielmehr erst an der Hand dieser Theorie verstehen und übersichtlich zusammenfassen:

---

[1] Vortrag, gehalten gelegentlich der 67. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte zu Lübeck (September 1895).

Die erste der von SEUBERT und seinen Mitarbeitern veröffentlichten Arbeiten[1] betrifft die Reaktion zwischen Eisenchlorid und Jodkalium, welche zunächst in $^1/_{100}$ n.-Lösungen auf einander einwirkten. Das Jodkalium ist in so verdünnter Lösung so gut wie vollständig in seinen Ionen gespalten, wir brauchen also nur diese in Betracht zu ziehen. Weniger einfach ist die Sachlage beim Eisenchlorid, denn hier findet gleichzeitig Hydrolyse und Ionisation in verschiedenem Grade statt, so daſs augenscheinlich eine ganze Serie eisenhaltiger Atomkomplexe gleichzeitig vorhanden sein kann. Diese sind

die elektrisch neutralen $FeCl_3$, $FeCl_2(OH)$, $FeCl(OH)_2$, $Fe(OH)_3$,
die elektrisch einwertigen $FeCl^{\cdot}_2$, $FeCl(OH)^{\cdot}$, $Fe(OH)^{\cdot}_2$,
die elektrisch zweiwertigen $FeCl^{\cdot\cdot}$, $Fe(OH)^{\cdot\cdot}$ und
das elektrisch dreiwertige $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$.

Es fragt sich nun, welche von diesen eisenhaltigen Atomkomplexen für die Reaktion überhaupt, und welche in erster Linie in Betracht kommen, durch welche das Jodion in das elektrisch neutrale Jodatom übergeführt wird. Es sind hier augenscheinlich zunächst diejenigen ins Auge zu fassen, welche durch besonders leichte Hergabe einer positiven elektrischen Ladung die negative Ladung des Jodions zu neutralisieren vermögen. Hierdurch fallen also schon sämtliche elektrisch indifferenten Komplexe heraus. Unsere Kenntnis über die stufenweise Ionenbildung solcher Elektrolyte, welche aus einem mehrwertigen und mehreren einwertigen Ionen zusammengesetzt sind, und über ihre Neigung, elektrisch weniger überbürdete Atome resp. Atomkomplexe zu bilden, berechtigt uns aber weiter zu der Annahme, daſs die Tension der elektrischen Ladung infolge der starken Häufung gleichnamiger Elektrizitätsmengen an dem $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Ion am gröſsten ist, so daſs dieser in erster Linie als ausschlaggebend für den Reaktionsverlauf zu betrachten wäre. Die Voraussetzung liegt demnach nahe, daſs Verlauf und Endzustand der Umsetzung zwischen Ferrisalzen und Jodiden in erster Linie bedingt ist durch den umkehrbaren Vorgang

$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + J' \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot} + J$$

und die Berechtigung dieser Annahme an dem vorliegenden Versuchsmateriale zu prüfen, soll hier meine Aufgabe sein.

[1] *Diese Zeitschr.* **5**, 334—353, 411—436; **7**, 137—153, 393—405; **9**, 212—227.

Ehe ich jedoch die Besprechung der einzelnen Reaktionen beginne, will ich noch darauf hinweisen, dafs die Anzahl der in einer Lösung vorhandenen Fe···-Ionen aufser von der überhaupt angewendeten Eisenoxydsalzmenge in hohem Grade durch die im Sinne der Gleichung

$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)^{\cdot\cdot} + H^{\cdot}$$

verlaufende Hydrolyse beeinflufst wird, welche viel beträchtlicher ist, als man gemeinhin anzunehmen geneigt ist. So enthält nach G. Wiedemann eine normale Eisenchloridlösung schon 2 % des Eisens als Hydroxyd, eine $^1/_3$-n.-Lösung 7.2 % und eine $^1/_{10}$-n.-Lösung gar schon $12^1/_2$ %. In einer $^1/_{100}$-n.-Lösung, wie sie hier gröfstenteils zur Anwendung gelangte, wird dementsprechend die durch das Wasser herbeigeführte Spaltung in freie Säure und Hydroxyd noch viel beträchtlicher sein.

Ich will nun dazu übergehen, im einzelnen zu erörtern, inwieweit die von Seubert und seinen Mitarbeitern gefundenen Thatsachen mit der Annahme im Einklang stehen, dafs die Jodabscheidung in erster Linie durch die Reaktionen

$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)^{\cdot\cdot} + H^{\cdot} \text{ und}$$

$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + J' \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot} + J$$

bedingt ist.

Als Eisenchlorid und Jodkalium in molekularer Menge und in $^1/_{100}$-n.-Lösung auf einander einwirkten, waren nach 18 Stunden (es ist das die von den Autoren gewählte Normalzeit) 57 % der vorhandenen Jodmenge titrierbar abgeschieden. Eine Vermehrung der Jodionen, durch weiteren Zusatz von Jodkalium, steigerte die Menge freien Jods auf 96—97 %. Dafs fortschreitende Zufuhr von Jodionen die Reaktion nicht asympdotisch bis zur Vollständigkeit weiter führt, findet seine Erklärung in dem Umstande, dafs die nach der Gleichung

$$FeJ_3 \leftrightarrows Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3J^{\cdot}$$

stattfindende Bildung von Fe···-Jonen durch Vermehrung der J'-Jonen mehr und mehr erschwert wird.

Analog wurden nun durch Zusatz von Eisenchlorid überschüssige Fe···-Ionen zugeführt. Wie zu erwarten, wurde auch hierdurch die Jodabscheidung gefördert, jedoch ist das Gesamtbild der Änderung hier ein ganz anderes, wie die kleine Übersicht zeigt:

Mol. KJ auf 1 $FeCl_3$	% Jod abgesch.	Mol. $FeCl_3$ auf 1 KJ	% Jod abgesch.
1	57.5	1	57.5
$1^1/_2$	72.3	$1^1/_2$	65.6
2	83.3	2	69.0
3	92.0	3	77.1
4	93.8	4	85.9
6	95.3	6	90.8
10	96.5	10	95.5
50	96.6	20	100.0

Die Vermehrung des Eisenchlorids wirkt hier anfangs im Verhältnis viel weniger[1] fördernd, als die analoge Vermehrung des Jodkaliums, und doch geht bei überschüssigem Eisenchlorid die Reaktion zu Ende, bei überschüssigem Jodkalium aber nicht. Dieser scheinbare Widerspruch erklärt sich sehr leicht: das fast vollständig ionisierte Jodkalium wurde durch Vermehrung der J'- und der K·-Ionen in seinem Ionisationsgrade fast garnicht beeinflufst, so dafs eine neue Zufuhr von diesen Ionen praktisch unvermindert in Wirksamheit treten konnte. Erst als die J'-Ionen die Cl'-Ionen an Zahl übertrafen, konnte der Ionisationsgrad des Eisensalzes so stark durch weitere J'-Ionen zurückgedrängt werden, dafs der Reaktionsverlauf dadurch behindert wurde.

Ganz anders ist das nun aber beim Eisenchlorid. Dieses gehört zu den relativ schwach ionisierten Leitern, deshalb wird sein Ionisationsgrad sofort durch Zufuhr neuer, gleicher Ionen stark zurückgedrängt, wodurch natürlich die Jodabscheidung relativ vermindert wird. Da aber die Anzahl der Jodionen durch Zusatz von Eisenchlorid nicht nennenswert beeinflufst wird, so mufs die Reaktion bei grofsem Eisenchloridüberschufs sich der Vollständigkeit mehr und mehr nähern. Es kommt hier aufserdem noch dazu, dafs Jod in fester Form zur Abscheidung gelangt, seine wirksame

[1] Von einer quantitativ weiter gehenden rechnerischen Verwertung der veröffentlichten Resultate glaubte ich aus naheliegenden Gründen Abstand nehmen zu müssen. Da die Analysen mit Störungen der untersuchten Systeme verbunden waren, mufsten die Resultate mehr oder weniger getrübt erscheinen. Auch ist sehr zu bedauern, dafs nicht einer der gegenwärtig doch so leicht zu handhabenden und so sicher funktionierenden Thermostaten zur Anwendung gelangte, wodurch die einzelnen Versuche und Versuchsreihen erst streng vergleichbar geworden wären.

enge also verkleinert wird, wodurch sich das schliefsliche Gleich-
ɪwicht auch noch im Sinne der Jodabscheidung verschieben mufs.

Sehr lehrreich sind die beiden folgenden Versuchsreihen, bei
əlchen an Stelle von Jodkalium Jodwasserstoff angewendet wurde.
ie Anzahl der Jodionen wird hierdurch nicht verändert, da beide
əiter in so verdünnten Lösungen so gut wie vollständig gespalten
nd, wohl aber wird durch die Wirkung der mit dem Jodwasser-
off in die Lössung gebrachten Wasserstoffionen die Hydrolyse
ırückgedrängt und die Zahl der Ferriionen vergröfsert:

$$Fe(OH)'' + H^{\cdot} = Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H_2O.$$

Der Erfolg ist, wie nicht anders zu erwarten, eine bedeutende
ɔrderung der Jodabscheidung, die relativ rasch vollständig wird,
e die folgende Zusammenstellung zeigt:

Mol. Jodid auf 1 $FeCl_3$	% Jod bei Anwendung von KJ	% Jod bei Anwendung von HJ
1	57.5	63.2
$1^1/_2$	72.3	82.2
2	83.3	90.9
3	92.0	95.4
10	96.5	99.0
50	96.6	100.0

Umgekehrt mufs durch Begünstigung der Hydrolyse des Eisen-
lorids die Jodabscheidung wegen der geringeren Zahl von Ferri-
ɪen herabgedrückt werden. Dies ist auch in der That in aufser-
dentlichem Grade der Fall, wie die Versuche zeigten, welche den
nflufs steigender Verdünnung zum Gegenstand hatten. Bei der
nwirkung molekularer Mengen von Jodkalium und Eisenchlorid
f einander wurden bei den hier angegebenen Verdünnungen die
genden Jodmengen abgeschieden:

Normalität	% Jod	Normalität	% Jod
1 : 25	75.2	1 : 1000	28.1
1 : 50	68.5	1 : 1500	13.3
1 : 100	59.9	1 : 3000	5.4
1 : 200	50.6	1 : 4000	1.3
1 : 500	41.0		

Wenn umgekehrt die Hydrolyse des Ferrisalzes durch Zufuhr von Wasserstoffsäuren zurückgedrängt wird, so macht sich eine bedeutende Beschleunigung des Prozesses bemerkbar. Bei der Einwirkung molekularer Mengen von Eisenchlorid und Jodkalium auf einander werden z. B. nach den angeführten Zeiten die folgenden Jodmengen in Freiheit gesetzt:

Stunden	% Jod abgeschieden ohne HCl	% Jod abgeschieden mit 3HCl
1	37.6	47.8
6	51.0	58.2
41	59.8	66.2

Eine Steigerung der Temperatur läfst im allgemeinen eine Beschleunigung des Reaktionsverlaufes erwarten, jedoch ist hier zu berücksichtigen, dafs auch die Hydrolyse von Ferrisalzen durch Temperatursteigerung begünstigt wird, was wieder der primären Beschleunigung entgegenarbeitet. Welcher der Faktoren der gröfsere ist, wird von näheren Umständen abhängen. Es hat sich ergeben, was auch zu erwarten war, dafs bei $^1/_{100}$-n.-Lösungen der Einflufs der Hydrolyse überwiegt, verhindert man diese aber durch Zusatz entsprechender Mengen Salzsäure, so macht sich vorherrschend der beschleunigende Faktor geltend.

Die jetzt folgende Versuchsreihe behandelt die Reaktion zwischen Ferrisulfat und Jodkalium.

Da Schwefelsäure eine bedeutend schwächere Säure ist als Salzsäure, so war von vornherein zu erwarten, dafs die Hydrolyse des Ferrisalzes hier eine noch weitergehende Bedeutung erreichen würde, als bei Anwendung von Eisenchlorid. Es ist das eine Folge davon, dafs ein Teil der Wasserstoffionen der Reaktion entzogen wird, indem nach der Gleichung

$$SO_4'' + H^{\cdot} = HSO_4'$$

primäre Schwefelsäureionen gebildet werden. Hiermit in Übereinstimmung ist das Ergebnis G. WIEDEMANN's, dafs eine 0.316 fach normale Ferrisulfatlösung schon 24.4 % des Eisens als Hydroxyd enthält, während bei der Chloridlösung gleicher Konzentration nur $7^1/_2$ % des Salzes zersetzt wird.

Wir finden dementsprechend auch, dafs das Ferrisulfat in verdünnteren Lösungen hinsichtlich seiner Wirkung beträchtlich gegen

die äquivalente Menge Ferrichlorid zurückbleibt, indem nur etwa ²/₃ der dort erreichten Jodmenge in Freiheit gesetzt wird:

$KJ + FeCl_3$ giebt 57.5 % Jod,
$KJ + Fe^3/_2SO_4$ giebt 36.4 % Jod.

Bei bedeutendem Überschufs eines der Reagentien kommt naturgemäfs der anfangs grofse Einflufs der SO_4''-Ionen zum Verschwinden, so dafs mit beiden Ferrisalzen annähernd dieselben Endzustände erreicht werden.

Relativ noch weniger jodabscheidend wirkt das Ferrisulfat im Vergleich zum Chlorid, wenn es nicht mit Jodkalium, sondern mit Jodwasserstoff in Reaktion gebracht wird:

$HJ = FeCl_3$ giebt 63.2 % Jod,
$HJ + Fe^3/_2SO_4$ giebt 39.4 % Jod.

Unter dem Einflufs der stärkeren Jodwasserstoffsäure wird die Schwefelsäure noch mehr in ihrer Ionisation zurückgedrängt, es verschwinden dadurch noch mehr Wasserstoffionen und die infolgedessen relativ noch weiter fortscheidende Hydrolyse setzt eine gröfsere Menge des Eisensalzes aufser Wirksamkeit. Ganz besonders prägnant treten diese Verhältnisse hervor, wenn eine gröfsere Menge Ferrisulfat, z. B. 5 Mol. auf 1 Mol. Jodwasserstoff einwirken. Hier verschwinden die durch den Jodwasserstoff eingeführten Wasserstoffionen fast gänzlich, indem sie zur Bildung der primären Schwefelsäureionen HSO_4' verbraucht werden und eine Folge der dadurch begünstigten Hydrolyse ist es, dafs das Sulfat anfangs noch nicht ein Drittel des Wirkungswertes hat, wie das Chlorid:

$HJ + 5FeCl_3$ giebt binnen 15 Minuten 62.8 % Jod,
$HJ + 5Fe^3/_2SO_4$ giebt binnen 15 Minuten 20.1 % Jod.

Während der Unterschied zwischen Jodkalium und Jodwasserstoff bei Anwendung von 5 Mol. Eisenchlorid noch deutlich auch bei weit vorgeschrittener Reaktion erhalten bleibt, ist er bei Anwendung der entsprechenden Menge Ferrisulfat schon vollständig verschwunden:

$KJ + 5FeCl_3$ giebt in 48 Stunden 90.3 % Jod,
$HJ + 5FeCl_3$ giebt in 48 Stunden 92.3 % Jod;
$KJ + 5(Fe^3/_2SO_4)$ giebt in 48 Stunden 60.7 % Jod,
$HJ + 5(Fe^3/_2SO_4)$ giebt in 48 Stunden 60.6 % Jod.

Ein noch bedeutend schwächeres Jodabscheidungsvermögen werden wir schliefslich von einem solchen Ferrisalz zu erwarten haben, welches eine Säure mit sehr geringer Ionisationstension ent-

hält. Eine solche ist z. B. die Essigsäure, welche in Lösungen von der hier in Frage kommenden Konzentration nur sehr wenige Wasserstoffionen bildet. Ferriacetat in $^1/_{100}$-n.-Lösung wird deshalb wegen sehr weit gehender Hydrolyse (welche schon durch die dunkle Farbe angedeutet ist) entweder gar keine oder doch nur verschwindend wenig Ferriionen enthalten, es kann deshalb auch kein Jod aus dem ionisierten in den atomistischen Zustand überführen. Dieser Schlufs wird durch das Experiment vollkommen bestätigt.

Werden aber Wasserstoffionen zugeführt, z. B. durch Zusatz von Salzsäure, so beginnt die Jodabscheidung. Es ist hier jedoch wesentlich und sehr charakteristisch, dafs ein gröfserer Überschufs von Salzsäure wieder verzögernd wirkt, indem die Wasserstoffionen die Ionisation des Jodwasserstoffes zurückdrängen, also die Zahl der Jodionen verringern, die Chlorionen aber der Ionenspaltung des Eisenchlorids hinderlich sind, also auch die Zahl der Ferriionen verkleinern. Diese Verhältnisse werden durch die folgenden Zahlen illustriert, welche angeben, wie viel Prozente Jod nach einstündiger Einwirkung von 1 Mol. Eisenchlorid auf 1 Mol. Jodkalium bei Gegenwart der eingetragenen Mengen Chlorwasserstoff in Freiheit gesetzt sind:

Mol. HCl	% Jod	Mol. HCl	% Jod
0	0.0	10	23.0
3	27.9	15	21.0
6	27.6	20	20.9
8	25.5	30	20.4

Die Gegenwart der Essigsäure an sich beeinflufst den Endzustand gar nicht, denn 1 Mol. Eisenchlorid wirkt genau so wie 1 Mol. Ferriacetat mit 3 Mol. Salzsäure:

$FeCl_3 + KJ$ giebt 59.9 % Jod,
$Fe(C_2H_3O_2)_3 + 3HCl + KJ$ giebt 60.0 % Jod.

Ganz analoge Resultate ergiebt der Zusatz von Schwefelsäure zum Ferriacetat. Auch hier beschleunigt die anfangs zugesetzte Schwefelsäure die Reaktion, bei grofsem Säureüberschufs aber geht die Jodabscheidung wieder zurück, weil die Anzahl der wirksamen Ionen vermindert wird. Die nach 48stündiger Einwirkung von 1 Mol. Ferrisulfat auf 1 Mol. Jodkalium bei Gegenwart der eingezeichneten Äquivalente Schwefelsäure sind hier zusammengestellt:

Mol. $^1/_2H_2SO_4$	$^0/_0$ Jod	Mol. $^1/_2H_2SO_4$	$^0/_0$ Jod
0	0.0	9	36.0
3	33.7	20	30.2
6	36.9	30	30.0

Zu beachten ist, dafs hier das Maximum der Jodabscheidung erst nach Zusatz von mehr Säureäpuivalenten erreicht wird, als bei Anwendung von Salzsäure, was natürlich wieder auf die Bildung der primären HSO_4'-Ionen zurückzuführen ist.

Die zahlreichen Versuche, über welche die letzte erst im Juni 1895 erschienene Mitteilung berichtet, betreffen den Einflufs, welchen das ursprünglich an Jod gebundene Metall auf die Jodabscheidung ausübt. Auch die hier erhaltenen Ergebnisse liessen sich sämtlich an der Hand der neueren Theorien vorhersagen. Die positiven, an der ausschlaggebenden Reaktion direkt gar nicht beteiligten Metallionen verraten im allgemeinen gar keinen Einflufs, jedoch zeichnet sich das Aluminiumjodid durch einen besonders grofsen, das Cadmium-, Zink- und Ferrojodid durch besonders kleine Wirkungswerte aus. 1 Mol. Eisenchlorid schied aus je einem Äquivalent der nachfolgend angegebenen Jodide die darunter geschriebenen Jodmengen ab:

AlJ_3	CdJ_2	ZnJ_2	FeJ_2	Mittel der übrigen
67.6	60.3	61.4	59.1	64.8 $^0/_0$

Die Ausnahmestellung der vier angeführten Salze liefs sich vorhersagen; denn Aluminiumoxydsalze sind in wässeriger Lösung, garade so wie Eisenoxydsalze, nicht unbedeutend hydrolysiert, so dafs sich die förderndе Wirkung der Wasserstoffionen bemerkbar macht. Jodzink und namentlich Jodkadmium bilden, wie wir durch Hittorf's Untersuchungen über die Überführungen wissen, relativ wenig Jodionen, indem sie zur Entstehung komplexer, jodhaltiger Atomgruppen Veranlassung geben, die bei selbst sehr weit gehender Verdünnung nur unvollständig wieder zerfallen. Die Verminderung der Jodionen aber mufs notwendig eine Verringerung der Jodabscheidung zur Folge haben. Ist schliefslich das mit Eisenchlorid in Wechselwirkung gebrachte Jodmetall Eisenjodür, so führt letzteres der Lösung beträchtliche Mengen Ferroionen zu und diese müssen notwendig die nach der Gleichung

$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + J' \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot} + J$$

Da es sich bei den vorliegenden Versuchen nur darum handelte, die Avidität der Thonerde mit denen der anderen Sesquioxyde zu vergleichen und die dabei eventuell entstehenden komplexen Verbindungen mit sehr schwach sauren anorganischen Bestandteilen den in der I. Mitteilung beschriebenen stärkere Säuren enthaltenden gegenüberzustellen, so waren hier nur die Reaktionen zu studieren, die bei der Absättigung der Lösungen der Oxalsäure und ihrer Alkalisalze mit reiner Thonerde bezw. Thonerdehydrat auftraten.

1. Thonerdeoxalsäure. Wurde eine Lösung von ganz reiner Oxalsäure in einer Platinschale mit reinem, in Wasser aufgeschlämmten Thonerdehydrat[1] abgesättigt, so resultierte nach dem Abfiltrieren der überschüssigen Thonerde eine wasserklare Lösung, die beim Einengen auf dem Wasserbade eine schwach gelbe Farbe annahm. Die Lösung konnte weder in verdünnter noch in syrupösem Zustande im Exsiccator zur Krystallisation gebracht werden und ergab auch mit Alkohol und Äther keine Fällung. In einer Kältemischung von -15^0 erstarrte der Syrup zu einer homogenen weifsen, blättrigen Masse, die jedoch sowohl beim Absaugen bei -5^0 wie auf einen Thonteller gebracht, wieder schmolz. Konnte deshalb hieraus kein krystallisiertes Produkt gewonnen werden, so bewies doch dieses Verhalten, dafs hier ein homogener Körper vorliege und dafs keine überschüssige ungebundene Oxalsäure mehr in der Lösung vorhanden war. Beweisend hierfür war auch das Verhalten beim Kochen mit Vanadinsäurehydrat,[2] das ohne jede Einwirkung blieb, während bei Zusatz der geringsten Menge freier Oxalsäure zur Lösung infolge der Reduktion der Vanadinsäure intensive Blaufärbung auftrat. Da ein fester krystallisierter Körper nicht erhalten

---

[1] Zur Darstellung des reinen Thonerdehydrats wurde folgendes Verfahren als das zweckmäfsigste erprobt: $^1/_2$ Kilo Thonerdeammoniakalaun (gröfsere Mengen auf einmal zu verarbeiten, bringt mancherlei Nachteile mit sich) wurde in siedendem Wasser gelöst und unter Erhitzen auf dem Wasserbade mit soviel Ätznatron versetzt, dafs der Thonerdeniederschlag sich gerade löste. Aus dieser Lösung wurde durch Einleiten von CO_2 das Thonerdehydrat als ein sich schnell absetzender Niederschlag gefällt, der durch wiederholtes Dekantieren sich gut auswaschen liefs. Das Thonerdehydrat wurde in Wasser suspendiert aufbewahrt und war, wie zahlreiche Analysen bewiesen, absolut rein, während alle auf andere Weise, z. B. durch Fällung mit NH_3, erhaltenen Präparate weder von Alkali noch von Säuren vollständig zu befreien waren.

[2] Vergl. I. Mitteilung *Diese Zeitschr.* **4**, 359.

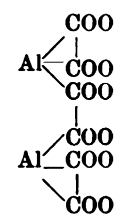
werden konnte, so wurde in einem verdünnten Teile der Lösung das Molekularverhältnis von Thonerde zu Oxalsäure bestimmt.[1]

10 ccm ergaben 0.1049 g Al_2O_3,
10 ccm ergaben 0.1045 g Al_2O_3,
10 ccm ergaben 0.2163 g C_2O_3,
10 ccm ergaben 0.2163 g C_2O_3.

Die Durchschnittswerte führen zu dem Molekularverhältnis:

Al_2O_3	:	C_2O_3
0.1047		0.2163
102		72
102		305
1		3

so dafs hierbei unzweifelhaft eine Verbindung $Al_2O_3.3C_2O_3$ entsteht. Dieselbe wäre als das neutrale Aluminiumsalz der Oxalsäure anzusprechen und würde demgemäfs die Strukturformel



haben, wenn nicht das Verhalten der Lösung bei verschiedenen Reaktionen bewiese, dafs hier kein einfaches Salz, sondern eine offenbar „komplexe“ Verbindung[2] vorläge, da in ihr teilweise die Gegenwart der Komponenten „verdeckt“ ist.

Gegen Indikatoren zeigt die Lösung deutliche saure Reaktion, beim Kochen mit Ammoniak wird zwar Thonerde ausgefällt, aber trotz anhaltenden Siedens nicht quantitativ. Vielmehr bleibt ein bedeutender Teil derselben, anscheinend etwa die Hälfte, — verschiedene quantitative Bestimmungen ergaben keine ganz konstante Werte, da sich, wie sich später zeigte, auch das dabei gebildete komplexe Ammoniumsalz beim weiteren Sieden etwas zersetzte —

---

[1] Al_2O_3 wurde durch Eindampfen eines gemessenen Volumens im gewogenen Porzellantiegel, Verglühen der Oxalsäure auf dem Gebläse unter Zusatz von Salpetersäure bestimmt. Der Oxalsäuregehalt wurde durch Titration mit $^1/_{10}$ Norm.-Permanganat ermittelt.

[2] Ostwald, *Zur Dissoziationstheorie der Elektrolyte.* (*Zeitschr. physik. Chem.* **3**, 596.)

in Lösung. Durch die Chloride der Metalle werden aus der Lösung keine Erdoxalate ausgefällt, sondern es bilden sich wohlcharakterisierte thonerdehaltige Verbindungen. Von diesen wurde das Barytsalz näher untersucht. Wurde eine verdünnte Lösung des Thonerdeoxalats mit einem Überschusse von verdünnter Chlorbaryumlösung versetzt, so blieb das Gemisch erst einige Zeit klar, dann begann eine reichliche Ausscheidung verfilzter, seidenglänzender Nadeln, die auf Thon getrocknet und, da bei Umkrystallisierungsversuchen stets teilweise Zersetzung eintrat, direkt zur Analyse verwendet wurden.

Dieselbe ergab die Zusammensetzung: $3BaO.Al_2O_3.6C_2O_3 + 6aq.$

0.7429 g Substanz ergaben 0.4675 g $BaSO_4$ = 41.32 % BaO
0.7429 g „ „ 0.0706 g Al_2O_3 = 9.51 % Al_2O_3
0.3351 g „ „ 0.1317 g C_2O_3 = 39.60 % C_2O_3

		Berechnet:	Erhalten:
3BaO	= 459	41.59 %	41.32 %
Al_2O_3	= 102	9.26 %	9.51 %
$6C_2O_3$	= 432	39.24 %	39.60 %
$6H_2O$	= 108	9.91 %	9.91 % (Differenz).
	1101		

Weitere Anschüsse der Mutterlauge brachten dasselbe Produkt. Es war also beim Behandeln des in Lösung vorhandenen Körpers $Al_2O_3.3C_2O_3$ mit anderen Salzen die Hälfte der Thonerde durch eine Basis ersetzt worden, während die andere Hälfte unverändert mit der Säure in die Verbindung einging. Der Reaktionsverlauf:

$$2Al\begin{matrix}\diagup COO-COO\diagdown\\ -COO-COO-\\ \diagdown COO-COO\diagup\end{matrix}Al + 3BaCl_2 = \begin{matrix}Al\begin{matrix}\diagup COO-COO\\ -COO-COO\\ \diagdown COO-COO\end{matrix}\begin{matrix}>Ba\\ \\ >Ba + 2AlCl_3\end{matrix}\\ Al\begin{matrix}\diagup COO-COO\\ COO-COO\\ \diagdown COO-COO\end{matrix}>Ba\end{matrix}$$

spricht dafür, dafs die bei der Sättigung von Oxalsäure mit $Al(OH)_3$ erhaltene Lösung ein Thonerdesalz einer komplexen Thonerdeoxalsäure $Al\equiv(COO-COOH)_3$ enthält, und diese Annahme entspricht auch dem oben erwähnten Verhalten der Lösung gegen Ammoniak, wobei nur ein Teil der Thonerde nachweisbar ist, während ein anderer durch Ammoniak unfällbar, mithin „komplex" gebunden ist.

Die komplexe Säure selbst in festem Zustande zu erhalten, gelang jedoch nicht. Wurde eine gewogene Menge Oxalsäure mit

Thonerde abgesättigt und dann zur konzentrierten Lösung eine zweite ebenso grofse Menge Oxalsäure zugesetzt, so schied sich die letztere beim Einengen quantitativ ab und es hinterblieb stets nur ein Syrup, der das Verhältnis $Al_2O_3.3C_2O_3$ ergab. Leitfähigkeitsbestimmungen werden vielleicht darüber Aufschlufs bringen, ob wenigstens in Lösung der Komplex $Al\equiv(COO-COOH)_3$ beständig ist.

2. Alkalithonerdeoxalate 3 : 1 : 6. Wurde eine Lösung von saurem oxalsauren Kali mit überschüssigem Thonerdehydrat in der Siedehitze abgesättigt — neutrale Oxalate lösten, wie zu erwarten war, keine Thonerde auf —, so schied das klare Filtrat beim Einengen auf dem Wasserbade sowohl, wie im Vakuum über Schwefelsäure Flocken von Thonerde ab, dann aber krystallisierte wasserklare, oft centimeterlange prismatische Krystalle aus, die allerdings meist einige Thonerdeflocken einschlossen. Wurde zu der mit Thonerde abgesättigten Oxalatlösung nach dem Filtrieren ein kleiner Überschufs von saurem Oxalat zugesetzt, so schied sich beim Einengen keine Thonerde mehr aus. Die zuletzt zugesetzte Oxalatmenge krystallisierte aus der noch leidlich verdünnten Lauge zuerst unverändert aus und dann schieden sich bei allen folgenden Anschüssen die oben erwähnten grofsen prismatischen Krystalle in vollständiger Reinheit ab; dieselben konnten durch Umkrystallisieren aus siedendem Wasser noch weiter gereinigt werden. Der Körper gab die meisten Reaktionen der Thonerde, nur wurde dieselbe nicht quantitativ durch Ammoniak in der Siedehitze gefällt. Calciumchlorid fällte kein Calciumoxalat, sondern einen thonerdehaltigen Körper aus. Ganz analoge krystallisierende Verbindung wurde durch Einwirkung von Thonerdehydrat auf Lösungen von Natrium- bezw. Ammoniumbioxalat erhalten.

Die Analysen[1] der Salze führten zu folgenden Resultaten:

---

[1] Zur Analyse des Kali- und Natronsalzes wurden gewogene Mengen im Platintiegel bis zur Zersetzung der Oxalsäure schwach geglüht, der Rückstand mit Salzsäure und Wasser gelöst und die Thonerde mit Ammoniak gefällt, das Alkali im Filtrat als schwefelsaures Alkali bestimmt. Im Ammoniaksalze wurde die Thonerde durch einfaches Verglühen im Platintiegel unter Zusatz von Salpetersäure zur Oxydation der zeitweise auftretenden Kohle, Ammoniak durch Destillation mit Natronlauge und Überführung in das Platindoppelsalz bestimmt. Der Oxalsäuregehalt wurde durch Titration mit Permanganat ermittelt.

Angewandte Substanz g	Gefunden g	Prozente	Mittel
1. Kalisalz			
0.9775	0.1091 Al_2O_3	11.16 Al_2O_3	
0.5155	0.0569 Al_2O_3	11.28 Al_2O_3	11.17
1.1747	0.1304 Al_2O_3	11.10 Al_2O_3	
0.9775	0.5620 K_2SO_4	31.05 K_2O	
0.5155	0.2967 K_2SO_4	31.09 K_2O	31.01
1.1747	0.6720 K_2SO_4	30.09 K_2O	
0.2210	0.1048 C_2O_3	47.42 C_2O_3	
0.1888	0.0896 C_2O_3	47.44 C_2O_3	47.40
0.1800	0.0852 C_2O_3	47.31 C_2O_3	
2. Natronsalz			
0.6325	0.0723 Al_2O_3	11.43 Al_2O_3	
1.1908	0.1375 Al_2O_3	11.54 Al_2O_3	11.47
1.2495	0.1431 Al_2O_3	11.45 Al_2O_3	
1.6325	0.3030 Na_2SO_4	20.91 Na_2O	
1.1908	0.5682 Na_2SO_4	20.83 Na_2O	20.75
1.2495	0.5870 Na_2SO_4	20.51 Na_2O	
0.2134	0.1039 C_2O_3	48.70 C_2O_3	48.72
0.2150	0.1048 C_2O_3	48.73 C_2O_3	
3. Ammoniumsalz			
0 5872	0.0773 Al_2O_3	13.16 Al_2O_3	
0.5751	0.0761 Al_2O_3	13.18 Al_2O_3	13.17
0.4970	0.0655 Al_2O_3	13.17 Al_2O_3	
0.4860	0.3592 Pt	19.65 $(NH_4)_2O$	
0.4681	0.3487 Pt	19.85 $(NH_4)_2O$	19.66
0.7775	0.5690 Pt	19.51 $(NH_4)_2O$	
0.1170	0.0638 C_2O_3	54.52 C_2O_3	
0.2816	0.1534 C_2O_3	54.47 C_2O_3	54.51
0.2215	0.1208 C_2O_3	54.53 C_2O_3	

Die erhaltenen Resultate führen zu folgenden Formeln:

$$3K_2O.Al_3O_3.6C_2O_3.5H_2O.$$

	Berechnet:	Erhalten im Mittel:	
$3K_2O$ = 282	31.11 %	31.01 %	
Al_2O_3 = 102	11.26 „	11.17 „	
$6C_2O_3$ = 432	47.68 „	47.40 „	
$5H_2O$ = 90	9.94 „	10.42 „	(Differenz)
906			

$3Na_2O.Al_2O_3.6C_2O_3.9^1/_2H_2O$.[1]

		Berechnet:	Erhalten im Mittel:
$3Na_2O$	= 186	20.88 %	20.75 %
Al_2O_3	= 102	11.44 „	11.47 „
$6C_2O_3$	= 432	48.48 „	48 72 „
$9^1/_2H_2O$	= 171	19.20 „	19.06 „ (Differenz).
	891		

$3(NH_4)_2O.Al_2O_3.6C_2O_3.5^1/_2H_2O$.

		Berechnet:	Erhalten im Mittel:
$3(NH_4)_2O$	= 156	19.77 %	19.66 %
Al_2O_3	= 102	12.93 „	13.17 „
$6C_2O_3$	= 432	54.78 „	54.51 „
$5^1/_2H_2O$	= 99	12.55 „	12.65 „ (Differenz).
	789		

Die erhaltenen Körper sind die neutralen Alkalisalze der oben beschriebenen freien Thonerdeoxalsäure und entsprechen ganz dem aus dieser durch Chlorbaryum erhaltenen Barytsalze. Sie wurden demgemäfs auch erhalten, wenn eine mit Thonerde abgesättigte Oxalsäurelösung mit Alkalichloriden umgesetzt wurde. War mithin ihre Konstitution

$$Al\begin{cases}OOC+COOR\\OOC-COOR+XH_2O,\\OOC-COOR\end{cases}$$

so konnten sie nur Krystallwasser und kein Konstitutionswasser enthalten, was sich auch beim Kalisalze bestätigte. Von diesem verloren bei 80—90°

0.6880 g 0.0883 g H_2O = 10.16 %. Theor. Gehalt 9.94 %
0.7650 g 0.0774 g H_2O = 10.12 %.

Sämtliche Hydroxylgruppen der Thonerde sind also durch Oxalatreste ersetzt, das Salz hat mithin die Konstitution eines neutralen Oxalates und Vanadinsäurehydrat, wurde daher nicht reduziert, sondern beim Kochen mit gelber Farbe gelöst.

[1] Zur Aufstellung von Formeln mit Bruchteilen von Krystallwassermolekülen ist man, trotzdem sie mit der Molekulartheorie nicht in Einklang zu bringen ist, berechtigt, da man nach dem gegenwärtigen Stand der Frage annehmen mufs, dafs der Krystallwassergehalt eine Eigenschaft des Krystalles ist, mithin in diesem auf eine gerade Zahl von Molekülen eine ungerade Anzahl von Wassermolekülen kommen und infolgedessen das einfache durch die Analyse zum Ausdruck gebrachte chemische Molekül Bruchteile von Wassermolekülen enthalten kann.

3. Alkalithonerdeoxalate $2^1/_2$. 1 : 5. Das Verhalten der beim Absättigen von sauren Oxalaten mit Thonerde erhaltenen Laugen beim Einengen, die Abscheidung von Thonerdehydrat, liefs darauf schliefsen, dafs in ihnen ursprünglich die Komponenten in einem anderen Verhältnis enthalten sein mufsten, als es nachher in den im vorigen Abschnitt beschriebenen Körpern zum Ausdruck kamen. Um dies festzustellen, wurde eine solche mit Thonerde in der Siedehitze abgesättigte Lösung von Ammoniumbioxalat[1] unmittelbar nach dem Abfiltrieren der Thonerde stark verdünnt und dann in aliquoten Mengen die einzelnen Bestandteile bestimmt. Je 25 ccm einer solchen Lösung ergaben im Mittel aus je drei Bestimmungen:

	$(NH_4)_2O$	Al_2O_3	C_2O_3
	0.0504 g	0.0392 g	0.1357 g
Molekulargewicht:	52	102	72
Molekularquotienten:	969	384	1954
Verhältnis:	2.53	1	5.09

In der Lösung waren also die Komponenten im Verhältnis: $2^1/_2(NH_4)_2O.Al_2O_3.5C_2O_3$ vorhanden, ein Resultat, das durch die folgenden Versuche, bei denen es gelang, die entsprechenden Kali- und Natronsalze in festem Zustande zu isolieren, bestätigt wurde.

20 g saures oxalsaures Kali wurden unter sehr starkem Sieden in einer Platinschale mit Thonerdehydrat abgesättigt, die Lösung bei Gegenwart der überschüssigen Thonerde durch Sieden auf freier Flamme möglichst stark eingeengt, schnell durch ein Heifswassertrichter filtriert und unverzüglich auf offener Flamme bis zur Bildung einer Krystallhaut eingeengt. Beim Erkalten schieden sich sofort reichliche Mengen rhombischer Säulen ab, die schnell von der Mutterlauge abgesaugt und zwischen Filtrierpapier getrocknet wurden. Unter dem Mikroskope zeigte sich, dafs der Körper vollständig homogen war. Da er nicht unzersetzt umkrystallisiert werden konnte, wurden verschiedene Darstellungen analysiert.

Ebenso wurde mit dem Natronsalze gearbeitet und hierbei ein in derben, körnigen, offenbar rhombischen Krystallen sich ausscheidender Körper erhalten. Die Salze verwitterten schnell und wurden deshalb unverzüglich zur Analyse abgewogen. Dieselbe hatte folgende Ergebnisse:

---

[1] In der Lösung des Ammoniumsalzes konnte diese Bestimmung am bequemsten und sichersten ausgeführt werden, weil einerseits alle Bestandteile neben einander bestimmt werden konnten, andererseits der Thonerdegehalt durch einfaches Eindampfen und Verglühen ermittelt werden konnte.

Angewandte Substanz g	Gefunden g	Prozente	Mittel
1. Kalisalz			
0.7830	0.1006 Al_2O_3	12.71 Al_2O_3	
0.6780	0.0865 Al_2O_3	12.75 Al_2O_3	12.77
0.5375	0.0644 Al_2O_3	12.84 Al_2O_3	
0.7830	0.4269 K_2SO_4	29.50 K_2O	
0.6780	0.3755 K_2SO_4	29.91 K_2O	29.79
0.5375	0.2970 K_2SO_4	28.87 K_2O	
0.1410	0.0644 C_2O_3	45.67 C_2O_3	
0.2290	0.1050 C_2O_3	45.84 C_2O_3	45.79
0.2290	0.1048 C_2O_3	45.76 C_2O_3	
2. Natronsalz			
0.8215	0.1085 Al_2O_3	13.20 Al_2O_3	
0.5627	0.0738 Al_2O_3	13.11 Al_2O_3	13.22
0.6470	0.0865 Al_2O_3	13.35 Al_2O_3	
0.8215	0.3850 Na_2SO_4	20.46 Na_2O	
0.5627	0.2605 Na_2SO_4	20.21 Na_2O	20.29
0.6470	0.2970 Na_2SO_4	20.04 Na_2O	
0.0953	0.0448 C_2O_3	46.99 C_2O_3	
0.2135	0.1006 C_2O_3	47.07 C_2O_3	47.03
0.1883	0.0887 C_2O_3	47.12 C_2O_3	

Hieraus berechnen sich folgende Formeln:

$$2^1/_2K_2O.Al_2O_3\ 5C_2O_3 + 5H_2O.$$

		Berechnet:	Erhalten im Mittel:
$2^1/_2K_2O$	= 235	29.86 %	29.79 %
Al_2O_3	= 102	12.95 „	12.77 „
$5C_2O_3$	= 360	45.74 „	45.79 „
$5H_2O$	= 90	11.45 „	11.60 „
	787		

$$2^1/_2Na_2O.Al_2O_3.5C_2O_3 + 8H_2O.$$

		Berechnet:	Erhalten im Mittel:
$2^1/_2Na_2O$	= 155	20.36 %	20.29 %
Al_2O_3	= 102	13.40 „	13.22 „
$5C_2O_3$	= 360	47.30 „	47.03 „
$8H_2O$	= 144	18.94 „	19.46 „ (Differenz)
	761		

Ein diesen Verbindungen entsprechendes Ammoniumsalz konnte :ht erhalten werden. Es löste zwar, wie schon oben gezeigt, auch

Ammoniumbioxalat Thonerde in dem zur Bildung dieser Verbindungen erforderlichen Verhältnis auf, beim Einengen jedoch entwich Ammoniak und es wurden stets nur Krystalle des Salzes $3(NH_4)_2O.Al_2O_3.6C_2O_3 + 5^1/_2H_2O$ erhalten.

Es liegen in diesen Verbindungen offenbar basische Doppeloxalate der Thonerde vor und kann demnach ihre Konstitution nur ganz eindeutig erklärt werden, indem man annimmt, dafs fünf Hydroxylgruppen des Moleküls $Al_2(OH)_6$ mit sauren Oxalaten reagieren, während die sechste unbesetzt bleibt. Es müssen demnach die Verbindungen $Al_2\overset{\diagup OH}{\equiv}(OOC-COOR)_5$ $^1/_2$ Molekül Konstitutionswasser enthalten, und wirklich konnte das durch einige beim Kalisalz ausgeführte Bestimmungen bestätigt werden.

Temperatur	Wasserverlust in Prozenten				Wasserverlust[1] in Molekülen
	I.	II.	III.	Mittel	
80°	9.84	9.91	9.82	9.89	4.32
90—100°	10.35	10.45	10.31	10.37	4.53
100—110°	10.40	10.45	10.39	10.41	4.54
110—120°		konstant			
130°	12.34	12.12	13.09[2]		

Das Salz hielt thatsächlich $^1/_2$ Mol. Wasser fester gebunden zurück.

Mit dieser Auffassungsweise stimmen auch die Reaktionen der Verbindungen überein. Vanadinsäurehydrat wird mit gelber Farbe gelöst, ein Zeichen, dafs keine freie Carboxylgruppe vorhanden ist, Indikatoren zeigen eine neutrale Reaktion an, die Chloride der Erdmetalle fällen krystallinische Thonerdeoxalate aus. Beim Lösen in Wasser zersetzen sich die Verbindungen unter Abgabe von Thonerde nach der Gleichung

$$3Al_2\overset{\diagup OH}{\equiv}(OOC-COOR)_5 = 5Al\equiv(OOC-COOR)_3 + Al(OH)_3.$$

Deswegen können die Körper nur dann erhalten werden, wenn die Laugen bei Gegenwart eines grofsen Überschusses von Thonerde schnell konzentriert werden, während bei jeder anderen Arbeitsweise die Salze $3R_2O.Al_2O_3.6C_2O_3$ gewonnen werden.

[1] Angewandt I. 0.6860 g, II. 0.5528 g, III. 1.0270 g.

[2] Salze bei 130° schon teilweise zersetzt. Beim Übergiefsen mit HCl schwache CO_2 entwickelt.

Von besonderem Interesse sind diese Körper deshalb, weil sie offenbar dafür sprechen, dafs in konz. Lösungen das Thonerdehydrat nicht als $Al(OH)_3$, sondern in der Form von $[Al(OH)_3]_2$ in Reaktion tritt. Die Dreiwertigkeit des Aluminiums dürfte nun zwar durch eine Reihe neuerer Arbeiten[1] als erwiesen betrachtet werden, nichts destoweniger sprechen andere Versuche dafür, dafs die Moleküle der Aluminiumverbindungen sich leicht polymerisieren, dafs z. B. die Dampfdichte des Aluminiumchlorids[2] bei 200—432° der Formel Al_2Cl_6 entspricht, während bei höherer Temperatur Werte erhalten wurden, die zu der Formel $AlCl_3$ führten. Die obigen Resultate scheinen nun auch dafür zu sprechen, dafs in konz. Lösung wenigstens ein Doppelmolekül $[Al(OH)_3]_2$ bestehen kann, welches dann in verdünnter Lösung allerdings schnell zerfällt.

4. Alkalithonerdeoxalate 2 : 1 : 4. In den im vorigen Abschnitte beschriebenen Verbindungen war an das Doppelmolekül Aluminium eine freie Hydroxylgruppe gebunden und es lag daher nahe, zu untersuchen, ob diese die sauren Eigenschaften des Aluminiumhydroxyds in Alkalialuminaten, die in diesem Falle noch durch die angelagerten Oxalatreste verstärkt sein konnten, zum Ausdruck bringe, und ob sie demgemäfs durch Basis zersetzbar sei. Analogien für derartige Bildungen liegen in den durch Einwirkung von Alkalikarbonaten auf Thonerdesalze entstehenden Aluminiumalkalikarbonaten[3] vor, z. B. $Al_2O_3.K_2O.2CO_2$, für die manche Forscher die Konstitution $KO—Al\langle{}^{O}_{O}\rangle CO$ annehmen.[4] Komplexe Verbindungen, die an beiden Säureradikalen offenbar Alkali gebunden enthalten, sind auch schon längst bekannt, so sei hier nur an die in der I. Mitteilung beschriebenen Oxalvanadate[5] erinnert.

Zu einer siedenden konz. Lösung einer gewogenen Menge von Kaliumbioxalat, die mit Thonerde abgesättigt und dann schnell filtriert war, mithin auf $5C_2O_3.1Al_2O_3$ enthielt, wurde in kleinen Portionen unter starkem Umrühren soviel Ätzkali zuzesetzt, dafs

---

[1] Nilson und Petterson, *Zeitschr. physik. Chem.* 1, 459. Noyes und Wleitney, *Physik. Chem.*, 15, 694.
[2] Friedel und Crafts, *Compt. rend.* 106, 1764.
[3] H. Bley, *Journ. pr. Chem.* 39, 22.
[4] V. v. Richter, *Lehrb. d. anorg. Chem.* (7. Aufl.), S. 402.
[5] *Diese Zeitschr.* 4, 368.

auf je 5 Molekülen angewandten Oxalats 1 Molekül Alkali kam. Bei vorsichtiger und langsamer Beigabe blieb die Lösung klar, während bei gleichzeitigem Zusatz der ganzen Alkalimenge auf einmal eine Ausscheidung von Thonerde auftrat, die nur sehr schwer wieder in Lösung zu bringen war. Schon beim Sieden schied sich aus der klaren Lösung ein mikrokrystallinischer weifser Niederschlag ab, der sich beim Abkühlen der Lösung wesentlich vermehrte. Die Mutterlauge wurde schnell abgesaugt und ergab beim weiteren Einengen, unter Abscheidung von Thonerde, das Salz 3:1:6. Das Salz selbst, beim Kalisalz rhombische Säulen, beim Natron kleine Plättchen, löste sich leicht in kaltem und warmem Wasser, zersetzte sich jedoch sofort unter Abscheidung von Thonerde, so dafs, da an eine Umkrystallisation nicht zu denken war, die Verbindungen auf Thon getrocknet und dann direkt analysiert wurden. Zur Darstellung des Ammonsalzes wurde ganz ebenso wie beim Kali bezw. Natronsalz verfahren; doch schied sich hier beim Ammoniakzusatz stets etwas Thonerde ab, die beim weiteren Sieden nicht wieder in Lösung ging. Trotzdem wurde auch hier das den beiden vorigen Verbindungen entsprechende Ammonsalz erhalten, wenn auch in wesentlich schlechterer Ausbeute als dort. Die Analysen der Salze ergaben folgende Resultate:

Angewandte Substanz	Gefunden g	Prozente	Mittel
1. Kalisalz			
0.5610	0.0903 Al_2O_3	16.09 Al_2O_3	15.97
0.4888	0.0775 Al_2O_3	15.85 Al_2O_3	
0.5610	0.3058 K_2SO_4	29.46 K_2O	29.48
0.4888	0.2670 K_2SO_4	29.50 K_2O	
0.1250	0.0568 C_2O_3	45.42 C_2O_3	45.48
0.1130	0.0515 C_2O_3	45.52 C_2O_3	
0.1175	0.0534 C_2O_3	45.48 C_2O_3	
2. Natronsalz			
I. Darstellung			
0.6516	0.1045 Al_2O_3	16.04 Al_2O_3	16.11
0.8320	0.1330 Al_2O_3	16.18 Al_2O_3	
0.6516	0.3030 Na_2SO_4	20.30 Na_2O	20.24
0.8220	0.3800 Na_2SO_4	20.18 Na_2O	
0.1615	0.0744 C_2O_3	46.04 C_2O_3	46.09
0 1740	0 0803 C_2O_3	46.13 C_2O_3	

Angewandte Substanz g	Gefunden g	Prozente	Mittel
Natronsalz			
II. Darstellung			
0.4890	0.0780 Al_2O_3	15.95 Al_2O_3	15.90
0.4990	0.0791 Al_2O_3	15.85 Al_2O_3	
0.4890	0.2200 Na_2SO_4	19.64 Na_2O	19.52
0.4990	0.2218 Na_2SO_4	19.40 Na_2O	
0.1156	0.0519 C_2O_3	44.86 C_2O_3	44.83
0.1085	0.0486 C_2O_3	44.79 C_2O	
3. Ammonsalz			
0.6330	0.1223 Al_2O_3	19.32 Al_2O_3	19.36
0.4730	0.0905 Al_2O_3	19.40 Al_2O_3	
0.2720	0.1990 Pt	19.50 $(NH_4)_2O$	19.45
0.4681	0.3407 Pt	19.40 $(NH_4)_2O$	
0.1812	0.0708 C_2O_3	53.95 C_2O_3	53.99
0.1325	0.0716 C_2O_3	54.04 C_2O_3	

Die erhaltenen Werte führen zu folgenden Formeln:

I. $2K_2O.Al_2O_3.4C_2O_3 + 3H_2O$.

		Berechnet:	Erhalten im Mittel:	
$2K_2O$	= 188	29.74 %	29.48 %	
Al_2O_3	= 102	16.13 „	15.97 „	
$4C_2O_3$	= 288	45.56 „	45.48 „	
$3H_2O$	= 54	8.50 „	9.07 „	Differenz.
	632	100.00 %		

II. 1. Darstellung: $2Na_2O.Al_2O_3.4C_2O_3 + 6H_2O$.
2. Darstellung: $2Na_2O.Al_2O_3.4C_2O_3 + 7H_2O$.

1. Darstellung.

		Berechnet:	Erhalten:
$2Na_2O$	= 124	19.93 %	20.24 %
Al_2O_3	= 102	16.39 „	16.11 „
$4C_2O_3$	= 288	46.30 „	46.09 „
$6H_2O$	= 108	17.38 „	17.56 „
	622		

2. Darstellung.

		Berechnet:	Erhalten:
$2Na_2O$	= 124	19.37 %	19.54 %
Al_2O_3	= 102	15.94 „	15.90 „
$4C_2O_3$	= 288	45.00 „	44.83 „
$7H_2O$	= 126	19.09 „	19.73 „
	640		

III. $2(NH_4)_2O.Al_2O_3.4C_2O_3 + 2H_2O$.

		Berechnet:	Erhalten:	
$2(NH_4)_2O$	= 104	19.62 %	19.45 %	
Al_2O_3	= 102	19.24 „	19.36 „	
$4C_2O_3$	= 288	54.34 „	53.99 „	
$2H_2O$	= 36	6.80 „	7.20 „	Differenz.
	530			

Die Reaktionen der vorliegenden Körper entsprachen ganz denen der früher beschriebenen Verbindungen; durch die Salze der Erdmetalle wurden thonerdehaltige Verbindungen ausgefällt, ein Zeichen für die Komplexität der Körper.

Die Einwirkung des Alkali auf die mit Thonerde gesättigte Oxalatlösung war aber anders verlaufen, als hierbei vorausgesetzt wurde. Das Alkali hatte sich nicht direkt an die „Säure“ Thonerde abgelagert, sondern hatte ihr der schwächeren Basis saure Reste entzogen unter Bildung einer stärker basischen Verbindung und von neutralem Alkalioxalat.[1] Diese Reaktion ist deswegen von Interesse, weil sie zeigt, dafs, wenn auch die Thonerdeoxalsäure eine ganz einheitliche saure Gruppe darstellt, innerhalb dieser Gruppe selbst der eine Bestandteil, Thonerde, dem anderen, der Oxalsäure, gegenüber vollständig die Rolle einer Basis in gewöhnlichen Salzen spielt, eine Auffassungsweise, die sich wohl auf die meisten komplexen Verbindungen übertragen lassen wird.[2]

Die Konstitution der Verbindungen ergiebt sich demnach sehr einfach aus ihrer Bildungsweise

$$Al_2 \begin{matrix} \diagup OH \\ \equiv (OOC-COOR)_5 \end{matrix} + ROH = 2Al \begin{matrix} \diagup OH \\ = (OOC-COOR)_2 \end{matrix} + R_2C_2O_4,$$

und wurde dieselbe durch Konstitutionswasserbestimmungen am Kalisalz bestätigt, die für die Molekularformel einen Gehalt von 1 Mol. Konstitutionswasser ergaben.

Temperatur	Wasserverlust in Prozenten			Wasserverlust in Molek.[3]
	I.	II.	Mittel	
80°	3.73	3.70	3.72	1.30
90—100°	4.74	4.60	4.67	—
100—120°	4.78	4.74	4.67	—
120—130°	5.52	5.40	5.46	1.94
130° und höher	Das Salz zersetzt sich.			

Gesamtwassergehalt: 3 Mol.
Konstitutionswasser: 1 Mol.

Die Salze sind ebenso wie die im vorigen Abschnitte beschriebenen basischen Verbindungen $2^1/_2 : 1 : 5$ sehr leicht in wässe-

[1] Dieses krystallisierte aus den letzten Mutterlaugen aus.

[2] Vergl. I. Mitteilung, *Diese Zeitschr.* **4**, 370—371, und Friedheim, *Diese Zeitschr.* **6**, 301.

[3] Angewandte Substanz I. 0.4556 g, II. 0.7160 g.

riger Lösung, unter Abscheidung von Thonerde, zersetzlich nach der Gleichung:

$$6 Al \overset{OH}{\equiv} (COO - COOR)_2 = 4 Al \equiv (COO - COOR)_3 + 2 Al(OH)_3,$$

daher brachten auch bei der Darstellung die späteren Anschüsse nur diese Zersetzungsprodukte.

Waren nun bisher von den neutralen Thonerdeoxalaten $Al \equiv (OOC—COOR)_3$ aus durch Einwirkung überschüssiger Basis zwei Reihen basischer Salze erhalten, indem einmal durch die schwache Basis Thonerde aus zwei Molekülen ein Molekül saures Oxalat abgespalten wurde unter Bildung der Verbindung $Al_2 \overset{OH}{\equiv} (OOC—COOR)_5$, dann durch das stärkere Ätzalkali einem Molekül je ein Oxalatrest entzogen wurde unter Bildung von $Al \overset{OH}{\equiv} (OOC—COOR)_2$, so verliefen alle weiteren Versuche, noch basischere Salze zu erhalten, resultatlos. Wurde zu einer Lösung, die das Verhältnis $2^1/_2\ R_2O . Al_2O_3 . 5 C_2O_3$ enthielt, zwei oder drei Moleküle Ätzalkali zugesetzt, in der Hoffnung, Verbindungen des Typus $Al_2 \overset{(OH)_3}{\equiv} (OOC—COOR)_3$ bezw. $Al \overset{(OH)_2}{-} OOC - COOR$ zu erhalten, so schied sich Thonerde ab und es bildeten stets die zuletzt beschriebenen Körper neben reichlichen Mengen neutraler Oxalate. Dasselbe Resultat wurde erhalten, sowie zu einer Lösung von Thonerde in Oxalsäure $Al_2O_3 . 3 C_2O_3$ drei oder mehr Moleküle Ätzalkali zugesetzt wurden. Basischere Salze als die der Formel $Al \overset{OH}{\equiv} (OOC - COOR)_2$ entsprechenden sind nicht existenzfähig.

Dagegen gelang zu einer Reihe neuer Verbindungen zu gelangen, indem man den zuletzt beschriebenen Körpern Basis entzog. Wurde eine gewogene Menge einer Verbindung $Al \overset{OH}{\equiv} (OOC - COOR)_2$ in möglichst wenig Wasser suspendiert und auf je ein Molekül des Salzes ein Molekül Salzsäure hinzugesetzt, so löste sich beim Erhitzen das Salz ohne Zersetzung auf und beim Einengen bildeten sich syrupöse Laugen aus, denen geringe Mengen Alkalichloride auskrystallisierten. Die Laugen selbst krystallisierten nicht ohne weiteres;

schieden jedoch auf einmal nach tagelangem Stehen oder bei eifrigem Rühren mit einem Glasstabe und starker Kühlung in einer Kältemischung schnell mikroskopische Täfelchen eines leicht löslichen Salzes ab, das sich unzersetzt umkrystallisieren liefs. Trotz wiederholter Umkrystallisation enthielten die auf diesem Wege gewonnenen Präparate stets noch Alkalichloride und wurde deswegen in der Voraussetzung, dafs hier Verbindungen der Zusammensetzung $R_2O.Al_2O_3.4C_2O_3$ folgende synthetische Versuche angestellt.

5. **Alkalithonerdeoxalate** 1 : 1 : 4. Eine gewogene Menge reiner Oxalsäure wurde in Siedehitze mit Thonerdehydrat abgesättigt und zu dem Filtrat, das nunmehr beide Bestandteile im Verhältnis $Al_2O_3.3C_2O_3$ enthielt, wurde soviel neutrales Alkalioxalat in konz. Lösung zugefügt, dafs auf drei Moleküle angewandter Oxalsäure ein Molekül neutrales Oxalat kam. Die Lösungen wurden bis zur Syrupkonsistenz eingeengt und ergaben beim ruhigen Stehen erst nach längerer Zeit beim Rühren mit dem Glasstabe ziemlich schnell eine reichliche Abscheidung mikrokrystallinischer Täfelchen, die abgesaugt, auf Thon getrocknet, und da sie unzersetzt löslich waren, durch Umkrystallisieren gereinigt wurden. Die Analysen der drei Alkalisalze, die äufserlich einen ganz gleichen Habitus hatten, führten zu folgenden Ergebnissen:

Angewandte Substanz g	Gefunden g	Prozente	Mittel
1. Kalisalz			
0.7545	0.1260 Al_2O_3	16.68 Al_2O_3	
0.6171	0.1035 Al_2O_3	16.77 Al_2O_3	16.71
0.3690	0.0615 Al_2O_3	16.66 Al_2O_3	
0.7545	0.2155 K_2SO_4	15.41 K_2O	
0.6171	0.1735 K_2SO_4	15.81 K_2O	15.28
0.3690	0.1042 K_2SO_4	15.25 K_2O	
0.1055	0.0496 C_2O_3	46.97 C_2O_3	46.89
0.1780	0.0834 C_2O_3	46.85 C_2O_3	
2. Natronsalz			
0.6615	0.1055 Al_2O_3	15.94 Al_2O_3	
0.6880	0.1105 Al_2O_3	16.06 Al_2O_3	16.03
0.4470	0.0719 Al_2O_3	16.08 Al_2O_3	
0.6615	0.1440 Na_2SO_4	9.50 Na_2O	
0.6880	0.1490 Na_2SO_4	9.47 Na_2O	9.53
0.4470	0.0960 Na_2SO_4	9.60 Na_2O	
0.1090	0.0492 C_2O_3	45.15 C_2O_3	45.05
0.1720	0.0773 C_2O_3	44.95 C_2O_3	

Angewandte Substanz g	Gefunden g	Prozente	Mittel
3. **Ammonsalz**			
0.4860	0.0940 Al_2O_3	19.34 Al_2O_3	
0.9410	0.1830 Al_2O_3	19.44 Al_2O_3	19.41
0.7380	0.1436 Al_2O_3	19.45 Al_2O_3	
0.4610	0.1625 Pt	9.61 $(NH_4)_2O$	9.72
0.3204	0.1184 Pt	9.85 $(NH_4)_2O$	
0.1317	0.0736 C_2O_3	53.73 C_2O_3	53.70
0.1020	0.0548 C_2C_3	53.70 C_2O_3	

Hieraus ergeben sich die Formeln:

I. $K_2O.Al_2O_3.4C_2O_3.7^1/_2H_2O$.

		Berechnet:	Erhalten im Mittel:	
K_2O	= 94	15.24 %	15.28 %	
Al_2O_3	= 102	16.54 „	16.71 „	
$4C_2O_3$	= 288	46.66 „	46.89 „	
$7^1/_2H_2O$	= 135	21.56 „	21.12 „	Differenz.
	619			

II. $Na_2O.Al_2O_3.4C_2O_3.10^1/_2H_2O$.

		Berechnet:	Erhalten im Mittel:	
Na_2O	= 62	9.67 %	9.53 %	
Al_2O_3	= 102	15.92 „	16.03 „	
$4C_2O_3$	= 288	44.93 „	45.05 „	
$10^1/_2H_2O$	= 189	29.58 „	29.38 „	Differenz.
	641			

III. $(NH_4)_2O.Al_2O_3.4C_2O_3.5H_2O$.

		Berechnet:	Erhalten im Mittel:	
$(NH_4)_2O$	= 52	9.77 %	9.72 %	
Al_2O_3	= 102	19.17 „	19.41 „	
$4C_2O_3$	= 288	54.13 „	53.70 „	
$5H_2O$	= 90	16.93 „	17.15 „	Differenz.
	542			

Die Lösungen der erhaltenen Verbindungen reagierten gegen Indikatoren schwach sauer, durch Ammoniak wird aus ihnen nur ein Teil der Thonerde ausgefällt, Erdalkalichloride geben schön kry-

stallisierende Thonerdeoxalate,[1] und Vanadinsäurehydrat wirkt selbst bei anhaltendem Kochen garnicht ein.

Der molekularen Zusammensetzung nach sind die vorliegenden Salze vollständige Analoga der Alaune, ihren Reaktionen nach komplexe Verbindungen. Für ihre Konstitution sind nur zwei Strukturformeln möglich:

```
        I.                          II.
     /OH                     COO\
Al—OOC—COOH                   |   >Al—OOC—COOR.
     \OOC—COOR               COO/
```

Der ersteren Formel nach wären die Körper die sauren Salze der im vorigen Abschnitt beschriebenen Salze $2R_2O.Al_2O_3.4C_2O_3$ und wären somit basische Verbindungen des Thonerdehydrats, da eine Hydroxylgruppe derselben unbesetzt ist; ferner enthielten sie dann eine ungesättigte Karboxylgruppe. Dieses Nebeneinanderbestehen einer unbesetzten Karboxylgruppe neben der Hydroxylgruppe der Thonerde hat wenig Wahrscheinlichkeit für sich. Gegen die Konstitution spricht ferner das Verhalten des Salzes gegen Vanadinsäurehydrat, das sonst durch freie Karboxylgruppen schnell reduziert wird. Diese Erwägungen führen zur Annahme der zweiten Konstitutionsformel, die den geforderten Bedingungen vollständig entspricht. Darnach dürften die Salze kein Konstitutionswasser enthalten, während die erste Konstitution für die Molekularformel 2 Molekül Konstitutionswasser verlangt.

Die Konstitutionswasserbestimmungen beim Kali- und Natronsalz ergaben nun:

Temperatur	Wasserverlust in Prozenten				Wasserverlust in Molekülen
	I.	II.	III.	Mittel	
	1. $K_2O.Al_2O_3.4C_2O_3+7^1/_2H_2O$.[2]				
90—100°	3.76	3.90	3.82	3.83	1.4
100—120°	15.69	16.20	15.98	15.99	5.5
130°	22.12	23.42	22.67	—	Salz zersetzt

Konstitutionswasser: 2 Moleküle.

[1] Das Baryumsalz prachtvolle lange verfilzte Nadeln.

[2] Angewandt: I. 0.3026 g, II. 0.5627 g, III. 1.032 g. Theoretisch: 21.56 % H_2O. 1 Mol. H_2O = 2.87 %.

Temperatur	Wasserlust in Prozenten I.	II.	III.	Mittel	Wasserverlust in Molekülen
	2. $Na_2O.Al_2O_3.4C_2O_3 + 10^1/_2H_2O$.[1]				
80°	9.47	13.18	10.67	—	—
100°	23.97	23.60	23.72	23.76	8.45
110°	24.10	23.98	24.02	24.03	8.52
120°	25.40	26.30	25.94	25.88	9.20
130°	27.54	27.77	27.68	27.66	9.70
140—150°	Salz zersetzt			31—32[2]	—

Konstitutionswasser: 0.80 Moleküle.

Die Resultate beim Kalisalz würden scharf für die erste Konstitutionsformel sprechen, die beim Natronsalz stimmen auch damit nicht überein, doch dürften wohl auch hier die bei 110° erhaltenen Werte, die auch einen Gehalt von 2 Molekül Konstitutionswasser auf die Molekularformel ergeben, als die richtigen zu betrachten sein, da schon bei geringer Zersetzung des Oxalates, die, wie das Kalisalz beweist, bei 120—130° leicht eintreten kann, wesentliche Schwankungen auftreten.

Da aber die meisten Gründe für die Formel

$$\begin{matrix} COO \\ | \\ COO \end{matrix} \rangle Al—OOC—COOR$$

sprechen, so mufs hier diese Frage vorläufig noch als unentschieden betrachtet werden. Die Messung der äquivalenten Leitfähigkeit wird, wie weiterhin man zeigt, die definitive Entscheidung bringen.

Durch Absättigung von Oxalsäure und Oxalaten mit Thonerdehydrat sind also folgende Verbindungsreihen[3] erhalten:

	Molekularformel:	Konstitution:
1)	$Al_2O_3.3C_2O_3$	$Al \equiv (OOC—COO)_3 \equiv Al$
2)	$3R_2O.Al_2O_3.6C_2O_3$	$Al—(OOC—COOR)_3$
3)	$2^1/_2R_2O.Al_2O_3.5C_2O_3$	$Al_2 \overset{/OH}{\equiv} (OOC—COOR)_5$
4)	$2R_2O.Al_2O_3.4C_2O_3$	$Al \overset{/OH}{=} (OOC—COOR)_2$
5)	$R_2O.Al_2O_3.4C_2O_3$	$\begin{matrix} COO \\ \vert \\ COO \end{matrix} \rangle Al—OOC—COOR.$

---

[1] Angewandt: I. 0.4660 g, II. 0.6220 g, III. 1.2345 g. Theoretisch: 29.58 % H_2O. 1 Mol. H_2O = 2.82 %.

[2] Die Zersetzung beruhte hier wie beim Kalisalz in Übergang der Oxalate in Karbonate und wurde noch durch Titration mit Permanganat nachgewiesen.

[3] Von den erhaltenen Salzen sind in der Litteratur bisher nur angegeben $2Na_2O.4C_2O_3.Al_2O_3 + 7$ aq, von Collin dargestellt, und $2K_2O.4C_2O_3.Al_2O_3 + 3$ aq.

Sämmtliche Körper erwiesen sich ihren Reaktionen nach als Salze komplexer Thonerdeoxalsäuren, und handelte es sich nun darum, dieselben mit ähnlichen Verbindungen analoger Oxyde zu vergleichen.

II. Alkalichromoxalate.

Im Gegensatz zu den im vorigen Abschnitte behandelten Thonerdeverbindungen sind die entsprechenden Chromoxalate schon seit langer Zeit von den verschiedensten Forschern eingehend untersucht, zumal das abweichende Verhalten des Chromoxyds in den verschiedenen Verbindungsformen dieser Körper schon frühzeitig die Aufmerksamkeit erregte.

Zuerst entdeckte GREGORY im Jahre 1837, bei Einwirkung von überschüssiger Oxalsäure und Kaliumbioxalat auf Kaliumbichromat, ein blaues „Doppelsalz" von oxalsaurem Chromoxyd und oxalsaurem Kali. Auf die eigentümliche Natur dieses Salzes, das bei der Zusammensetzung $3K_2O.Cr_2O_3.6C_2O_3 + 6H_2O$ nicht mehr die Reaktionen der Oxalsäure zeigte, und z. B. mit Chlorcalcium eine in schönen grünlich-blauen Nadeln krystallisierende, Kalk, Chromoxyd und Oxalsäure enthaltende Verbindung lieferte, wies MALAGUTI[1] hin, der es zuerst als „komplex" auffaſste. RAMMELSBERG[2] erhielt das Kalisalz, sowie die analoge Natrium- und Ammoniumverbindung durch Absättigung der sauren Alkalioxalate mit frisch gefälltem Chromhydroxyd, und ebenso beschäftigten sich SCHABUS[3] und LOSCHMIDT[4] mit diesen Körpern. Umsetzungsprodukte der Alkalisalze mit Erdchloriden stellten REES RECCE,[5] CLARKE und KEBLER[6] und CLARKE[7] dar, wobei teils schön krystallisierende Alkalierdalkalidoppelsalze, teils reine Erdalkaliverbindungen erhalten wurden. Mit dem optischen Verhalten der Verbindung, die teils in festem Zustand, teils in wässerigen Lösungen einen blau-roten bezw. grünroten Pleochroismus zeigen, beschäftigte sich zuerst HAIDINGER,[8] HARTLEY,[9] sowie neuerdings UL. LAPRAIK,[10] der ihre Absorptionsspektra untersuchte.

[1] *Compt. rend.* **16**, 456.
[2] *Jahresb. d. Chem.* (1854), 387; (1855), 463.
[3] *Jahresb. d. Chem.* (1854), 392.
[4] *Jahresber.* (1865), 374.
[5] *Compt. rend.* **21**, 1116.
[6] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **14**, 36.
[7] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **14**, 1640.
[8] *Jahresber.* (1849), 120.
[9] *Jahresber.* (1873), 140.
[10] *Journ. pr. Chem.* **47**, 305.

Eine andere Reihe von Verbindungen stellte zuerst Crofts[1] im Jahre 1842 dar. Durch Einwirkung eines nicht allzugrofsen Überschusses von Oxalsäure auf Kaliumbichromat (7 Mol. $C_2H_2O_4$ auf 1 Mol. $K_2Cr_2O_7$), unter Ausschlufs von Alkalioxalaten, erhielt er das in schönen purpurroten Krystallen sich ausscheidende Salz $K_2O.Cr_2O_3.4C_2O_3 + 12H_2O$; ein analoges Ammoniaksalz wurde von Berlin erhalten. Diese Körperklasse wurde viel weniger genau untersucht wie die blauen Verbindungen, bis E. A. Werner[2] eine zusammenfassende Untersuchung über beide Reihen der Chromoxalate ausstellte. Werner erhielt die blaue Salze nach den Angaben von Gregory durch die reduzierende Einwirkung von Oxalsäure und Bioxalat auf Alkalibichromat nach der Gleichung

$$K_2Cr_2O_7 + 4KHC_2O_4 + 5H_2C_2O_4 = K_6Cr_2(C_2O_4)_6 + 6CO_2 + 7H_2O.$$

Er stellte verschiedene Doppelsalze dieser Reihe her, und daraus, dafs er z. B. ein Salz $K_5(NH_4)Cr_2(C_2O_4)_6 + 6H_2O$ erhielt, glaubte er folgern zu müssen, dafs diese Körper sich nicht von einem einfachen Molekül $Cr(OH)_3$, sondern vom Doppelmolekül $Cr_2(OH)_6$ mit vierwertigem Chrom ableiten. Im Anschlufs an Malaguti drückte er demnach die komplexe Natur der Salze durch die Konstitutionsformel

$$_3(ROOC{-}COO)\equiv Cr{-}Cr\equiv(OOC{-}COOR)_3$$

aus. Die zu diesen Salzen gehörige freie Säure zu isolieren, gelang ihm nicht.

Die rote Salzreihe stellte Werner nach den Vorschriften von Crofts durch Einwirkung von 7 Mol. Oxalsäure von 1 Mol. Bichromat dar. Er fand für das Kaliumsalz die Zusammensetzung $K_2O.Cr_2O_3.4C_2O_3 + 10aq$[3] und folgerte auch hier aus der Existenz eines Doppelsalzes $K(NH_4)Cr_2(C_2O_4)_4 + 10aq$, dafs ein Doppelmolekül Chromhydroxyd zu Grunde liege und die Konstitution mithin

```
   /OH
Cr- COO—COOH
|  \COO—COOK
|
|  /COO—COOK
Cr—COO—COOH
   \OH
```

zu schreiben sei.

---

[1] *Phil. Mag.* 21, 197. Berzelius, *Jahresber.* 23, 335.
[2] *Journ. Chem. Soc.* 53, 406 und 609.
[3] Crofts gab 12 aq an.

Die Formel wurde auch durch Konstitutionswasserbestimmungen, die einen Gehalt von 2 Mol. Konstitutionswasser ergaben, bestätigt. Im Gegensatz zu den Salzen der blauen Reihe, die mit den Chloriden der Erden teils Doppelsalze, teils Erdalkalisalze ergaben, wurden hier keine Umsetzungsprodukte erhalten; vielmehr liefern diese Salze mit überschüssigen Erdchloriden stets Körper der blauen Reihe. Durch Zusatz von 2 Mol. neutralen Alkalioxalaten zu einem Molekül der roten Salze wurden nach der Gleichung

$$R_2O.Cr_2O_3.4C_2O_3 + 2R_2O.C_2O_3 = 3R_2O.Cr_2O_3.6C_2O_3$$

die Salze der blauen Reihe erhalten. Durch Zusatz von 2 Mol. Ätzkali zum roten Kalisalz und Fällung mit Alkohol wurde endlich noch ein grünes Salz von der Zusammensetzung $2K_2O.Cr_2O_3.4C_2O_3 + H_2O$ dargestellt. — Ein Übergang von der blauen in die rote Reihe wurde nicht bewerkstelligt.

So gründlich diese Untersuchung von WERNER auch ist, so giebt sie doch vermöge der angewandten, rein empierischen Darstellungsmethoden der verschiedenen Reihen keinen Aufschlufs über den Mechanismus der Reaktion bei der Bildung der Chromoxalate. Die Komplexität der blauen Reihe ist von KISTIAKOWSKI[1] durch Bestimmung des molekularen Leitungsvermögen des Kalium- und Silbersalzes nachgewiesen. Über die Beziehungen der roten Reihe aber zu der ersteren ist noch fast garnichts bekannt und doch scheinen gerade hier sehr merkwürdige Verhältnisse vorzuliegen, wofür neben dem schon oben angegebenen verschiedenen Verhalten der Reihen auch die Schwierigkeit der Überführung beider in einander spricht. H. TRAUBE[2] weist in seiner interessanten Untersuchung über atomare und molekulare Lösungsvolumen nach, dafs den verschieden gefärbten Chromsalzen, z. B. dem violetten und grünen Chromsulfat, „polystere“ Chromoxyde zu Grunde liegen, eine Anschauungsweise, die sich auch auf die Chromoxalate ausdehnen läfst. Erhöhtes Interesse hat noch neuerdings die Frage durch die Arbeiten von RECOURA[3] erhalten. Dieser hat aus Chromsulfat teils durch Erhitzen des festen Körpers, teils durch Erwärmen der Lösung ohne und mit berechneten Mengen Schwefelsäure eine ganze Reihe von Chromsulfaten erhalten, deren unzweifelhaft komplexe

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **6**, 100.

[2] *Diese Zeitschr.* 8, 12—76.

[3] *Bull. Soc. Chim.* [3] **7**, 200—205. *Compt. rend.* **114**, 477—479; **116**, 1367—1370, 1171, 37—40, 101—103. *Ann. Chim. Phys.* [7] **4**, 1—34.

Natur im Gegensatz zu der des gewöhnlichen Chromsulfats und Chromalauns, schon darin hervortritt, dafs in ihnen weder die Schwefelsäure noch das Chromoxyd durch die üblichen Reaktionen nachweisbar ist, und dafs sie teilweise merkwürdige Salze mit Basen bilden. Ein Teil dieser Körper, es seien hier zunächst nur die freien Säuren $(Cr_2.4SO_4)H_2$, $(Cr_2.5SO_4)H_4$, $(Cr_2.6SO_4)H_6$,[1] zeigen unverkennbare Analogie mit den im vorigen Abschnitte beschriebenen Aluminiumoxalaten und weiterhin mit den Chromoxalaten, worauf späterhin noch eingehend zurückzukommen sein wird. Auch hier sind die Verschiedenheiten der Reaktionen nach Ansicht von Recoura teilweise auf die Verschiedenheit der zu Grunde liegenden Chromhydroxyde zurückzuführen.

Da es bei den Aluminiumoxalaten gelungen war, alle Verbindungsreihen auf analoge Weise darzustellen und die verschiedenen Reihen in einander überzuführen, so war zu erwarten, dafs bei gleicher Arbeitsweise beim Chromhydroxyd dasselbe erreicht werden, und dafs dadurch Aufschlufs über die Bildungsweise der scheinbar so verschiedenen Körperklassen gewonnen werden könnte. Es waren hier, da ja eine grofse Reihe von Salzen schon bekannt war, nicht stets alle Alkaliverbindungen zu untersuchen, wie bei den noch ganz unbekannten Aluminiumoxalaten, sondern lediglich die Darstellungsweise der einzelnen Reihen zu ermitteln.

Bevor mit den synthetischen Versuchen begonnen werden konnte, handelte es sich hier darum, eine geeignete absolut zuverlässige analytische Methode für die Chromoxalate zu ermitteln. E. A. Werner,[2] bestimmte die Oxalsäure in diesen Verbindungen, indem er dieselben durch Kochen mit Ätznatron zersetzte, den Niederschlag, den er für reines, höchstens etwas alkalihaltiges Chromhydroxyd ansprach, abfiltrierte und im Filtrat, nach Ansäuern mit Schwefelsäure, die Oxalsäure durch Permanganat titrierte. Zur Chrom- und Alkalibestimmung in den Salzen zerstörte er die Oxalsäure durch Glühen abgewogener Mengen im Platintiegel,[3] nahm den Glührückstand, der aus Monochromat und Chromoxyd bestand, mit salzsäurehaltigem Wasser auf, reduzierte die saure Lösung durch Kochen mit etwas Alkohol, und bestimmte das Chrom durch Fäl-

[1] *Ann. Chim. Phys.* [7] 4, 21.

[2] l. c.

[3] In den Chromoxalaten wird durch Ammoniak kein Chromhydroxyd gefällt. Das Chrom ist erst in der üblichen Weise nachweisbar, wenn die Oxalsäure zerstört ist.

lung mit Ammoniak, das Alkali im Filtrat durch Eindampfen mit Schwefelsäure als Sulfat. Beim Nachprüfen dieser Analysenmethode ergaben sich so zahlreiche Fehlerquellen, dafs es beinahe unbegreiflich erscheint, wie WERNER mit ihnen zu so exakten Resultaten gelangen konnte. 1. Der beim Kochen mit Ätznatron sich ausscheidende Niederschlag enthält auch nach langem Auswaschen wesentliche Mengen Oxalsäure, wie durch Behandlungen desselben mit Chromsäure und Schwefelsäure und Aufsaugen der Dämpfe in Barytwasser, wobei eine reichliche Ausscheidung von kohlensaurem Baryt auftrat, nachgewiesen werden konnte. Sucht man diesen Oxalsäuregehalt durch anhaltendes Auswaschen oder durch längeres Kochen mit Ätzalkali zu eliminieren, so gehen wesentliche Mengen von Chromoxyd, offenbar als Kolloïd, ins Filtrat, wie schon aus einer grünlichen Fluorescenz desselben ersichtlich wird. Die erste Fehlerquelle ergiebt bei der Titration naturgemäfs einen Verlust an Oxalsäure, die zweite dagegen zu hohe Werte, da das kolloïdale Chromoxyd offenbar von Permanganat oxydiert wird. Es ist nicht ausgeschlossen, dafs in manchen Fällen beide Fehler sich annähernd ausgleichen, doch wäre dies immer nur auf Zufälligkeiten zurückzuführen. 2. Das beim Glühen der Salze im Platintiegel neben Alkalichromat erhaltene Chromoxyd konnte trotz anhaltenden Kochens mit Salzsäure nicht in Lösung gebracht werden. Wurde es nun vom löslichen Teile abfiltriert und zusammen mit dem aus dem reduzierten Chromat durch Ammoniak gefällten Chromhydroxyd bestimmt, so wurden, da das geglühte Chromoxyd ganz wesentliche Alkalimengen gebunden hielt, sowohl fehlerhafte Werte für den Chromgehalt wie für den Alkaligehalt erhalten.

Es wurden demgemäfs bei den vorliegenden Untersuchungen folgende analytische Methoden angewendet. Zur Oxalsäurebestimmung wurden gewogene Mengen der Salze im FINKENER'schen Kohlensäurebestimmungsapparat mit einer verdünnten Chromsäure — Schwefelsäure erhitzt, die Kohlensäure im gewogenen Kaliapparat aufgefangen und aus ihrer Menge der Oxalsäuregehalt berechnet. Zur Chromoxyd- und Alkalibestimmung wurde eine gewogene Menge der Salze im Platintiegel mit chemisch reinem Quecksilberoxyd[1] gemengt, und mit diesem als Oxydationsmittel dienenden Körper zu-

---

[1] Das Quecksilberoxyd wurde aus reinstem Quecksilberoxydnitrat durch Fällung mit reinster Natronlauge und häufigem Dekantieren erhalten. 10 g hinterliefsen beim Verglühen im Platintiegel keinen wägbaren Rückstand.

nächst langsam erhitzt. War die ganze Masse zusammengesintert, so wurde durch starkes Erhitzen auf dem Sechsbrenner alles Quecksilber vertrieben, die im Tiegel verbleibende Schmelze, die je nach dem Verhältnis des Alkali zum Chromoxydgehalt aus Monochromat und Bichromat bestand, in Wasser gelöst und wie gewöhnliches Chromat analysiert. Bei einigen Salzen führte aber auch diese Methode nicht zum Ziel, da sie so viel Chrom im Verhältnis zum Alkali enthielten, dafs trotz des Quecksilberoxyds sich neben Chromat unlösliches Chromoxyd bildete. In diesem Falle wurden die Salze im offenen Tiegel mit chemisch reinem, durch vielfaches Auswaschen mit Wasser von allen Spuren Alkali befreiten Calciumoxyd geglüht, bis das Produkt die gleichmäfsig gelbe Farbe der Monochromate angenommen hatte. Der Tiegelinhalt wurde mit ganz verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak fast vollständig neutralisiert und mit einem Überschusse von neutralem Ammoniumkarbonat versetzt. Nach zwölfstündigem Stehen hatte sich der Kalk als krystallinisches Karbonat zu Boden gesetzt; er wurde abfiltriert, mit verdünnter Ammoniumkarbonatlösung ausgewaschen und im Filtrat in üblicher Weise Chromoxyd und Alkali bestimmt.

1. Chromoxalsäure. Wurde eine siedende Lösung von Oxalsäure in einer Platinschale mit frisch gefälltem Chromhydroxyd[1] abgesättigt, so löste sie bedeutende Mengen des Körpers auf und nahm dabei eine tief blaurote Färbung an. Die vom Überschufs des Chromhydroxydes abfiltrierte Lauge liefs sich ohne Zersetzung auf dem Wasserbade einengen, ergab aber sowohl hierbei wie beim Stehen im Exsiccator einen nicht krystallisierenden Syrup, der in Alkohol und Äther vollständig löslich war. Es lagen also hier Verhältnisse vor, die den beim Aluminium gewonnenen Ergebnissen vollständig entsprachen. Die „Komplexität" des in Lösung vorhandenen Körpers trat auch hier in den Reaktionen hervor, da weder die Oxalsäure noch das Chromhydroxyd in der üblichen Weise nachweisbar war. Erdchloride ergaben keine Fällung, sondern erst nach längerem Stehen die Ausscheidung schön krystallisierender chromhaltiger Salze;

---

[1] Das Chromhydroxyd wurde aus Ammoniumbichromat nach Reduktion mit Alkohol und Salzsäure mit Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wurde durch wochenlanges Dekantieren und wiederholtes Ausbeuteln gereinigt und dann in Wasser suspendiert aufbewahrt. Wiederholte Analysen ergaben einen Ammoniakgehalt von 0.1—0.45 % und einen nicht wägbaren Chlorgehalt. Ganz chemisch rein konnte das Präparat nicht erhalten werden.

Ammoniak fällte kein Chromhydroxyd, sondern bewirkte nur eine rote, alsbald ins grüne übergehende Färbung. Nur durch anhaltendes Kochen mit einem grofsen Überschusse von Ätzkali oder Ätznatron wurde die Verbindung unter Ausscheidung eines voluminösen grünen Niederschlages zersetzt. Da also auch hier kein krystallisierender Körper erhalten werden konnte, so wurde das Verhältnis, in welchem sich Chrom zur Oxalsäure in der Lösung befand, bestimmt, indem in einem aliquoten Teile Oxalsäure, wie oben angegeben, zu Kohlensäure oxydiert wurde und das Chromoxyd durch Eindampfen eines zweiten Teiles im gewogenen Tiegel und Verglühen der vorhandenen Oxalsäure bestimmt wurde.

25 ccm einer Lösung ergaben 0.2506 g Cr_2O_3
25 ccm „ „ „ 0.2502 g Cr_2O_3
25 ccm „ „ „ 0.3552 g Cr_2O_3
25 ccm „ „ „ 0.3559 g Cr_2O_3.

Die Durchschnittswerte führen zu dem Molekularverhältnis:

Cr_2O_3	:	C_2O_3
0.2504		0.3556
153		72
16.3		49.4
1		3.03

Dieses Resultat entspricht vollständig den beim Thonerdeoxalat erhaltenen Ergebnis und ist mithin auch hier in der Lösung die Existenz einer komplexen Chromoxydoxalsäureverbindung[1] von der Zusammensetzung

```
    ╱COO
Cr—COO
    ╲COO
      |
    ╱COO
Cr—COO
    ╲COO
```

anzunehmen, deren Komplexität in den schon oben angegeben qualitativen Reaktionen hervortritt. Zum Unterschied von der ent-

[1] Auch GRAHAM (*Untersuchungen*, S. 376) und E. A. WERNER (*Journ. Chem. Soc.* 53, 406) konnten nie ein krystallisiertes Chromoxalat erhalten. LAPRAIK dagegen (*Journ. pr. Chem.* 47, 310) will einmal ein „halbkrystallinisches" Salz $Cr_2O_3.3C_2O_3.6H_2O$ dargestellt haben.

sprechenden Thonerdeverbindung wird hier durch Ammoniak überhaupt keine Chromhydroxyd gefällt, während beim Thonerdeoxalat die Thonerde wenigstens teilweise ausfällt. Die Umsetzung der Lösung mit Erdchloriden dagegen ergab ganz dieselben Resultate wie beim Thonerdeoxalat. Die durch Zusatz von Chlorbaryumlösung erhaltene, in hellgrünen, rötlich fluorescierenden Nadeln krystallisierende Verbindung, konnte durch Baryumbestimmungen leicht als das von E. A. WERNER beschriebene Salz $3BaO.Cr_2O_3.6C_2O_3.8H_2O$ identifiziert werden.

Berechnet für $3BaO.Cr_2O_3.6C_2O_3.8H_2O$:		Erhalten:	
BaO	38.63 %	38.40 %	38.52 %

Mithin geht auch hier die Umsetzung im Sinne der Gleichung

```
                                                 /COO—COO\
                                               Cr—COO—COO/Ba
      /COO—COO\                                  \COO—COO\
   2Cr—COO—COO—Cr + 3BaCl2 =                              >Ba + 2CrCl3
      \COO—COO/                                  /COO—COO/
                                               Cr—COO—COO\
                                                 \COO—COO/Ba
```

vor sich und es liegt den Verbindungen eine freie Säure

```
      /COO—COOH
   Cr—COO—COOH
      \COO—COOH
```

zu Grunde. Aber auch diese Säure ist offenbar an und für sich nicht existenzfähig, denn wurde die Lösung $Cr_2O_3.3C_2O_4$ mit 3 Mol. $H_2C_2O_4$ versetzt, so schied sich immer zuerst beim Einengen Oxalsäure ab und es hinterblieb der Syrup von obiger Zusammensetzung.

2. Chromoxalate. 3:1:6. Die mit Chromoxydhydrat in der Siedehitze abgesättigten Lösungen von Alkalibioxalaten hatten eine tief blaugrüne, fast schwarze Färbung und schieden beim Einengen etwas Chromoxyd ab. Bei starker Konzentration wurden schön krystallisierende Salze von blauer bis blauroter Farbe, und zwar beim Kalium monokline Säulen, beim Natrium Tafeln und beim Ammonium Blättchen desselben Krystallsystems erhalten. Die Analysen führten zu folgenden Resultaten:

Angewandte Substanz g	Gefunden g	Prozente	Mittel
1. Kaliumsalz			
0.8588	0.1358 Cr_2O_3	15.81 Cr_2O_3	
0.8588	0.4575 K_2SO_4	28.78 K_2O	
0.2965	0.1613 CO_2	44.51 C_2O_3	
2. Natriumsalz			
1.1128	0.1846 Cr_2O_3	16.59 Cr_2O_3	16.48
1.0315	0.1688 Cr_2O_3	16.37 Cr_2O_3	
1.1128	0.5038 Na_2SO_4	19.77 Na_2O	19.80
1.0315	0.4030 Na_2SO_4	19.83 Na_2O	
0.2513	0.1428 CO_2	46.50 C_2O_3	46.46
0.3014	0.1710 CO_2	46.42 C_2O_3	
3. Ammoniumsalz			
0.5450	0.0996 Cr_2O_3	18.27 Cr_2O_3	18.30
0.4615	0.0846 Cr_2O_3	18.33 Cr_2O_3	
0.5868	0.4117 Pt	18.71 $(NH_4)_2O$	18.52
0.4743	0.3280 Pt	18.44 $(NH_4)_2O$	
0.3450	0.2632 CO_2	50.57 C_2O_3	50.50
0.3249	0.2003 CO_2	50.44 C_2O_3	

Hieraus ergeben sich die Formeln:

I. $3K_2O.Cr_2O_3.6C_2O_3 + 6H_2O$.

		Berechnet:	Erhalten im Mittel:	
$3K_2O$	= 282	28.92 %	28.78 %	
Cr_2O_3	= 153	15.69 „	15.81 „	
$6C_2O_3$	= 432	44.31 „	44.51 „	
$6H_2O$	= 108	11.08 „	10.90 „	Differenz.
	975	100.00 %		

II. $3Na_2O.Cr_2O_3.6C_2O_3 + 9H_2O$.

		Berechnet:	Erhalten im Mittel:	
$3Na_2O$	= 186	19.94 %	19.80 %	
Cr_2O_3	= 153	16.39 „	16.48 „	
$6C_2O_3$	= 432	46.30 „	46.46 „	
$9H_2O$	= 162	17.37 „	17.26 „	Differenz.
	933			

III. $3(NH_4)_2O.Cr_2O_3.6C_2O_3+6H_2O$.

		Berechnet:	Erhalten im Mittel:
$3(NH_4)_2O$	= 156	18.38 %	18.52 %
Cr_2O_3	= 153	18.02 „	18.30 „
$6C_2O_3$	= 432	50.88 „	50.50 „
$6H_2O$	= 108	12.72 „	12.68 „ Differenz.
	849		

Die erhaltenen Verbindungen stimmten in ihrer Zusammensetzung vollständig mit den von CROFTS[1] und später von E. A. WERNER auf umständlichere Weise aus Bichromaten, Bioxalaten und Oxalsäure dargestellten Salzen überein, und bestätigten ebenso die von RAMMELSBERG[2] auf demselben Wege erhaltenen Ergebnisse.

Die Ausscheidung von Chromoxyd aus der Mutterlauge dieser Verbindungen vor ihrer Krystallisation sprachen dafür, dafs in ihnen das Molekularverhältnis von Chromoxyd zu Oxalsäure ein anderes sei als es in diesen Verbindungen selbst zum Ausdruck komme, und dafs hier dieselben Erscheinungen vorlägen wie bei den Thonerdeoxalaten.

3. Alkalichromoxalate. $2^1/_2:1:5$. Die Analysen der mit Chromoxyd abgesättigten Alkalibioxalablösungen, die verdünnt wurden, bevor die blauen Alkalichromoxalate auskrystallisierten, hatten folgende Ergebnisse:

I. Lösung von Kaliumbioxalat mit Chromoxyd abgesättigt:

100 ccm einer Lösung enthielten 0.9864 g C_2O_3.
100 ccm derselben Lösung enthielten 0.4124 g Cr_2O_3.

$$Cr_2O_3:C_2O_3=\frac{4124}{153}:\frac{9864}{72}=27:137=1:5.07.$$

II. Lösung von Kaliumbioxalat mit Chromhydroxyd abgesättigt:

50 ccm enthielten 1.4560 g C_2O.
50 ccm enthielten 0.6330 g Cr_2O_3.

$$Cr_2O_3:C_2O_3=\frac{6330}{153}:\frac{14560}{72}=41:202=1:4.92.$$

III. Lösung von Ammoniumbioxalat mit Chromhydroxyd abgesättigt:

50 ccm enthielten 0.6478 g C_2O_3.
50 ccm enthielten 0.2768 g Cr_2O_3.

$$Cr_2O_3:C_2O_3=\frac{2768}{153}:\frac{6478}{72}=18.1:89.9=1:4.97.$$

[1] und [2] l. c.

Trotzdem, wie diese Resultate zeigen, in den Lösungen offenbar ebenso wie bei den Thonerdeoxalaten die Komponenten der Salze in dem Verhältnisse $2^1/_2R_2O.Cr_2O_3.5C_2O_3$ enthalten sind, so gelang es hier doch nicht, wie bei den Thonerdeoxalaten, die entsprechenden festen Verbindungen mit Sicherheit zu isolieren. Wurde eine mit Chromhydroxyd abgesättigte Kaliumbioxalatlösung auf offener Flamme, nach der bei den entsprechenden Thonerdesalzen angegebenen Vorschrift, schnell eingeengt, so gelang es zwar ohne Abscheidung von Chromhydroxyd eine grüne syrupöse, nicht krystallisierende Lösung zu erhalten, die unzweifelhaft die gesuchte Verbindung enthielt, blieb diese Lösung jedoch nur kurze Zeit stehen, so zersetzte sie sich unter Abscheidung von Chromoxyd und es krystallisierte dann das im vorigen Abschnitte beschriebene blaue Salz aus. Einmal gelang es durch starkes Abkühlen des grünen Syrups in einer Kältemischung bis auf -20^0 und gleichzeitiges Reiben mit einem Glasstabe ein Gemenge feiner grüner mikroskopischer Nadeln zu erhalten, die offenbar die gesuchte Verbindung darstellten, doch waren dieselben nicht vollständig von der anhaftenden syrupösen Mutterlauge zu befreien und lieferten, zumal sie nur in kleinen Mengen erhalten wurden, keine zuverlässigen Analysenresultate. Versuche mit Natrium- und Ammoniumbioxalat führten noch weniger zum Ziele, denn hier schieden sich stets unter Zersetzung der Mutterlaugen die blauen Salze ab.

Offenbar sind also diese Verbindungen, im Vergleich zu den entsprechenden Thonerdesalzen, so unbeständig, dafs sie, auch wenn ihre Komponenten in der Lösung vorhanden sind, in festem Zustand nicht existenzfähig sind. War nun in der Lösung aber das Verhältnis $2^1/_2:1:5$ vorhanden, so mufste von ihr aus in einer analogen Weise wie bei den Thonerdeoxalaten die Verbindungsreihe 2:1:4 erhalten werden können und damit ein Übergang von den „blauen“ zu den „roten“ Chromoxalaten gewonnen werden, da E. A. WERNER[1] ja von den roten Chromoxalaten zu den Verbindungen 2:1:4 gekommen war.

4. Alkalichromoxalate. 2:1:4. Wurde eine mit Chromhydroxyd abgesättigte Kaliumbioxalatlösung nach dem Abfiltrieren des überschüssigen Chromhydroxyds mit einer Lösung von 1 Mol. Ätzkali auf 5 Mol. angewandten Bioxalats in der Siedehitze unter starkem Umrühren versetzt, so nahm die blaurote Lösung eine intensiv

[1] l. c.

grüne Färbung an und schied beim Erkalten eine reiche Ausbeute eines tief grünen, in wohlausgebildeten mikroskopischen Blättchen krystallisierenden Salzes ab, dessen Analyse zu folgenden Ergebnissen führte:

Angewandte Substanz g	Gefunden g	Prozente	Mittel
I. Präparat.			
0.7300	0.1682 Cr_2O_3	23.04 Cr_2O_3	23.09
0.82220	0.1903 Cr_2O_3	23.14 Cr_2O_3	
0.7300	0.4000 K_2SO_4	29.60 K_2O	29.37
0.82220	0.4530 K_2SO_4	29.15 K_2O	
0.2779	0.1506 CO_2	44.29 C_2O_3	44.54
0.2394	0.1316 CO_2	44.94 C_2O_3	
0.3250	0.1770 CO_2	44.40 C_2O_3	
II. Präparat.			
1.2342	0.2701 Cr_2O_3	21.88 Cr_2O_3	22.09
0.4886	0.1090 Cr_2O_3	22.30 Cr_2O_3	
1.2342	0.6221 K_2SO_4	27.23 K_2O	27.43
0.4886	0.2501 K_2SO_4	27.62 K_2O	
0.2921	0.1504 CO_2	42.10 C_2O_3	42.07
0.3984	0.2047 CO_2	42.04 C_2O_3	

Diese Resultate ergaben die Formeln:

Für das I. Präparat: $2K_2O.Cr_2O_3.4C_2O_3 + H_2O$.

		Berechnet:	Erhalten im Mittel:	
$2K_2O$	= 188	29.21 %	29.37 %	
Cr_2O_3	= 153	23.64 „	23.09 „	
$4C_2O_3$	= 288	44.51 „	44.54 „	
H_2O	= 18	2.64 „	3.00 „	Differenz.
	647			

Für das II. Präparat: $2K_2O.Cr_2O_3.4C_2O_3 + 3H_2O$.

		Berechnet:	Erhalten im Mittel:	
$2K_2O$	= 188	27.52 %	27.43 %	
Cr_2O_3	= 153	22.40 „	22.09 „	
$4C_2O_3$	= 288	42.16 „	42.07 „	
$3H_2O$	= 54	7.92 „	8.41 „	Differenz.
	683			

E. A. Werner erhielt dasselbe Salz mit einem Wassergehalt von 2 Mol., indem er die roten Chromoxalate von der Zusammensetzung $R_2O.Cr_2O_3.4C_2O_3 + x\,aq$ mit 2 Mol. Ätzkali versetzte und die grüne Lösung mit Alkohol fällte. Der Wassergehalt scheint demnach wie oft ein zufälliger zu sein; doch ergaben Konstitutionswasserbestimmungen, dafs 1 Mol. Wasser, auf die Molekularformel berechnet, fester gebunden ist. Mithin wird dieser Verbindung, entsprechend den analogen Thonerdesalzen, die Konstitution $Cr{\diagup OH \atop =(OOC-COOK)_2}$ zuzusprechen sein, eine Auffassung, für die auch schon Werner eintrat.

Ein analoges Natronsalz wurde auf dieselbe Weise dargestellt, aber nicht analysiert, ein Ammoniumsalz konnte nicht im krystallisierten Zustand erhalten werden, vielmehr bildete sich hier bei der angegebenen Arbeitsweise stets eine gummiartige Masse, die ausgeschiedenes Chromoxyd einschlofs.

Weitere Versuche, durch Einwirkung von mehr als 1 Mol. Alkali auf die mit Chromoxyd abgesättigte Bioxalatlösung zu noch basischeren Chromoxalaten zu gelangen, verliefen ganz, wie bei der Thonerde, resultatlos, indem auch hier dann vollständige Zersetzung eintrat und bei Zusatz von fixen Alkalien Chromoxyd sich ausschied, bei Zusatz von Ammoniak dagegen, unter Bildung einer rotvioletten Färbung, offenbar ein Übergang in Chromammoniumverbindungen stattfindet, wie ihn übrigens auch Werner beobachtet hat. Waren bis hierher die Reaktionen ganz analog wie bei den Thonerdeoxalaten verlaufen, indem zunächst durch Absättigung von Bioxalaten mit Chromoxyd neutrale Chromoxalate von der Zusammensetzung $Cr\equiv(OOC-COOR)_3$ durch Einwirkung von überschüssigem Chromoxyd hierauf die in festem Zustand nicht isolierbaren, in Lösung aber sicherlich vorhandenen basischen Körper $Cr_2{\diagup OH \atop \equiv(OOC-COOR)_5}$ und endlich durch Zusatz von Alkali zu den letzteren noch basischere Verbindungen $Cr{\diagup OH \atop =(OOC-COOR)_2}$ sich bildeten, so konnten im Gegensatz zu ihnen nunmehr durch Säurezusatz nicht der Übergang zu der Reihe $R_2O.Cr_2O_3.4C_2O_3$ erzielt werden. Wurde 1 Mol. der Salze $Cr{\diagup OH \atop =(OOC-COOR)_2}$ mit 1 Mol.

Salzsäure versetzt, so bildeten sich beim Einengen stets grünrote nicht krystallisierende Schmieren, die nach längerem Stehen im Exsiccator Chromoxyd absetzten.[1] Dagegen wurden die

Alkalichromoxalate 1:1:4 auf folgende synthetische Weise erhalten. Eine mit Chromhydroxyd abgesättigte Lösung einer gewogenen Menge Oxalsäure wurde mit soviel normalem Alkalioxalat versetzt, dafs auf 3 Mol. angewandte Oxalsäure 1 Mol. Oxalat kam. Beim Einengen ergab die Lauge einen grünroten, nicht krystallisierenden Syrup, der auch beim Stehen über Schwefelsäure nicht zur Krystallisation zu bringen war. Blieb die syrupöse Masse jedoch einige Tage bedeckt in der Kälte stehen und wurde stets soviel Wasser hinzugefügt, dafs sie noch dickflüssig war, so wurde auf einmal die Lösung nach 4—6 Tagen dünnflüssig, nahm eine intensive purpurrote Farbe an und setzte schön prismatisch tiefrote Krystalle ab. Dies ganze Verhalten, das entscheidend für eine in der Lösung vor sich gehende molekulare Umlagerung spricht, wurde auch beobachtet, als einmal das Salz nach der von Crofts[2] angegebenen und auch von Werner befolgten Vorschrift aus Chromat und Oxalsäure dargestellt wurde.[3] Es wurden auf diese Weise in reicher Ausbeute das Kalium, Natrium und Ammoniumsalz erhalten, von denen, da sie auf anderem Wege schon von früheren Autoren dargestellt sind, nur das Kaliumsalz analytisch identifiziert wurde.

Angewandte Substanz g	Gefunden g	Prozente	Mittel
1.0550	0.2640 K_2SO_4	13.51 K_2O	13.23
0.8121	0.1990 K_2SO_4	13.23 K_2O	
1.1570	0.2680 K_2SO_4	12.96 K_2O	
0.9964	0.2114 Cr_2O_3	21.21 Cr_2O_3	21.27
1.0550	0.2255 Cr_2O_3	21.37 Cr_2O_3	
0.8121	0.1737 Cr_2O_3	21.39 Cr_2O_3	
0.5384	0.1148 Cr_2O_3	21.13 Cr_2O_3	
0.3577	0.1778 CO_2	40.67 C_2O_3	40.48
0.5402	0.2600 CO_2	40.30 C_2O_3	

[1] Nach wochenlangem Stehen in einer feuchten Atmosphäre trat allerdings auch in diesen syrupösen Lösungen die weiter unten beschriebene nitramolekulare Umlagerung ein und es schied sich krystallisiertes rotes Chromoxalat aus. Die Ausbeute war aber nach dieser Methode aufserordentlich gering.

[2] l. c.

[3] Die früheren Autoren geben nichts über diese Erscheinung an.

Hieraus ergiebt sich die Formel:

$$K_2O.Cr_2O_3.4C_2O_3 + 10H_2O.$$

		Berechnet:	Erhalten im Mittel:	
K_2O	= 94	13.15 %	13.23 %	
Cr_2O_3	= 153	21.39 „	21.27 „	
$4C_2O_3$	= 288	40.28 „	40.48 „	
$10H_2O$	= 180	25.18 „	25.02 „	Differenz.
	715			

Dieses Ergebnis stimmt vollständig mit den Angaben WERNER's überein und ebenso wurden seine Resultate bestätigt, daſs die Verbindung 2 Mol. Konstitutionswasser, auf die Molekularformel berechnet, zu enthalten scheint, wobei auch die merkwürdige und wichtige Beobachtung bestätigt werden konnte, daſs die rote Farbe der Salze bei der Temperatur bei der sie nur noch ihre 2 Mol. Konstitutionswasser enthielten, einer intensiven grünen Färbung gewichen war. WERNER folgert hieraus, daſs dem Salze die Konstitution

$$\begin{matrix} KOOC{-}COO \\ HOOC{-}COO \end{matrix} Cr(OH){-}(OH)Cr \begin{matrix} OOC{-}COOK \\ OOC{-}COOH \end{matrix}$$

zukomme, indem er seinen Formeln aus den schon oben erwähnten Gründen das Doppelmolekül $Cr_2(OH)_6$ mit vierwertigem Chrom zu Grunde legte. Thatsächlich darf man aber den Konstitutionswasserbestimmungen nach den bisher üblichen Methoden keinen allzugroſsen Wert beilegen, wie viele Beispiele zeigen, es sei hier nur an Kupferhydroxyd erinnert, das einen Teil seiner „Konstitutionswasser" beim Stehen unter Wasser bei gewöhnlicher Temperatur und alles schon bei 100° abgiebt.[1] Wäre die von WERNER angenommene Konstitution die richtige, so wäre das rote Salz ein saures Salz der grünen Verbindung, wie bei Nebeneinanderstellung der Formeln klar zum Ausdruck kommt.

$$_2(KOOC.COO){-}\overset{HO}{Cr}{-}\overset{OH}{Cr}(COO.COOK)_2 \qquad \begin{matrix} HOOC{-}COO \\ KOOC{-}COO \end{matrix} \overset{HO}{>Cr}{-}\overset{OH}{Cr}< \begin{matrix} COO{-}COOH \\ COO{-}COOK \end{matrix}$$

Grünes Salz. Rotes Salz.

Dies müſste durch das elektrische Leitungsvermögen der Salzlösungen bestätigt werden. Da jedoch die Lösungen der roten Salze, wie hier schon angeführt und weiterhin belegt werden wird, nicht

[1] SPRING und LUCION, *Diese Zeitschr.* 2, 195. J. v. BEMMELEN, *Diese Zeitschr.* 5, 466.

wie saure Salze einer zweibasischen Säure, sondern wie neutrale einbasische Salze leiten, so dürfte wohl übereinstimmend mit den entsprechenden Thonerdeoxalaten die Konstitution dieser Salze als

$$\begin{matrix} COO \\ | \\ COO \end{matrix} \!\!> Cr—COOR$$ aufzufassen sein.

Obgleich es hierdurch gelungen war, vom einfachen Chromoxalat ausgehend, sämtliche bekannte Verbindungsstufen der Chromoxalate darzustellen und eine Reihe in die andere überzuführen, so liegen hier die Verhältnisse doch insofern wesentlich verwickelter wie bei der Thonerde, als der Übergang der Salze $2R_2O.Cr_2O_3.4C_2O_3$ in die Reihe $R_2O.Cr_2O_3.4C_2O_4$ sich nicht so glatt vollzieht wie dort, sondern erst das Produkt einer „intramolekularen" Umlagerung zu sein scheint.[1] Über diese Erscheinungen konnten die oben beschriebenen Reaktionen noch keinen Aufschlufs ergeben und es bedurfte zu ihrer Erklärung erst der weiter unten angeführten Versuche.

Es waren durch Absättigung von Oxalsäure bezw. Bioxalaten mit $Cr(OH)_3$ die folgenden Verbindungsstufen isoliert worden

	Molekularformel:	Konstitution:
I.	$Cr_2O_3.3C_2O_3$	$Cr \equiv (OOC-COO)_3 \equiv Cr$
II.	$3R_2O.Cr_2O_3.6C_2O_3$	$Cr \equiv (OOC-COOR)_3$
III.	$2R_2O.Cr_2O_3.4C_2O_3$	$Cr(OH)=(OOC-COOR)_2$
IV.	$R_2O.Cr_2O_3.4C_2O_3$	$\begin{matrix} COO \\ \mid \\ COO \end{matrix} > Cr-OOC-COOR,$

eine weniger als bei den entsprechenden Thonerdeverbindungen, da eine Verbindungsreihe $2^1/_2R_2O.Cr_2O_3.5C_2O_3$ zwar offenbar in Lösungen vorhanden war, jedoch in festem Zustande nicht beständig ist.

Immerhin war noch zu erproben, ob die bei der Annahme eines den Chromoxalaten zu Grunde liegenden Hydrates $Cr_2(OH)_6$, wie es WERNER und andere thun, noch theoretisch möglichen anderen neuen Verbindungen erhalten werden könnten. Schematisch bei allmählicher Substitution der Hydroxylgruppen des Chromoxydhydrates durch Oxalsäure bezw. Oxalatreste liefs sich dann die mögliche Existenz folgender Verbindungen konstruieren:

---

[1] Bei den entsprechenden Thonerdeoxalaten scheint allerdings auch eine intramolekulare Umlagerung eintreten (vergl. S. 191); doch vollzieht sie sich dort viel glatter und schneller.

I. $Cr\equiv(COO-COOR)_3$
$|$ $\quad 3R_2O.Cr_2O_3.6C_2O_3$
$Cr\equiv(COO-COOR)_3$

II. 1) $Cr=(COO-COOR)_2$
$|>O$ $\quad 2R_2O.Cr_2O_3.4C_2O_3$
$Cr=(COO-COOR)_2$

2) $Cr<^{(COO-COOR)_2}_{COO}$
$|$ $\quad |$ $\quad 2R_2O.Cr_2O_3.5C_2O_3$
$|$ $\quad COO$
$Cr=(COO-COOR)_2$

III. 1) $Cr<^{COO-COOR}$
$|>O_2$ $\quad R_2O.Cr_2O_3.2C_2O_3$
$Cr-COO-COOR$

2) $Cr<^{COO-COOR}_{COO}$
$|\ O\ |$ $\quad R_2O.Cr_2O_3.3C_2O_3$
$Cr<^{COO}_{COO-COOR}$

3) $Cr<^{COO-COOR}_{COO}$
$|\ \ COO$
$|\ \ COO$ $\quad R_2O.Cr_2O_3.4C_2O_3$
$Cr<^{COO}_{COO-COOR}$

IV. $Cr<^{COO}_{COO}$
$|\ \ COO$
$|\ \ |$ $\quad Cr_2O_3.3C_2O_3.$
$|\ \ COO$
$Cr<^{COO}_{COO}$

Von diesen sind die unter I., II. 1, III. 3 und IV. verzeichneten erhalten, d. h. alle diejenigen, deren symmetrische Struktur sich auch mit der Zugrundelegung eines Hydrates $Cr(OH)_3$ erklären lassen. Für die Möglichkeit, dafs auch die anderen Verbindungsformen entstehen können, schien der Umstand zu sprechen, dafs Recoura bei seinen oben zitierten Arbeiten über Chromsulfate, bei denen er Verbindungen erhalten hat, die den Chromoxalaten ganz entsprechen, eine

Säure von der Zusammensetzung $SO_4.Cr_2(SO_4H)_4 = 2H_2O.Cr_2O_3.5SO_3$ gefunden haben will,[1] die ganz dem Schema II. 2 entspricht.

Um das entsprechende Oxalat zu erhalten, wurden gewogene Mengen Oxalsäure mit Chromhydroxyd abgesättigt und zu den Lösungen, die nunmehr beide Körper im Verhältnis $3C_2O_3 : Cr_2O_3$ enthielten, auf je 3 Mol. Oxalsäure 2 Mol. normales Alkalioxalat zugesetzt. Beim Einengen ergaben die kali- und natronhaltigen Lösungen reiche Ausbeuten der grünen Salze $2R_2O.Cr_2O_3.4C_2O_3$, das Ammoniumsalz dagegen, bei dem auch früher das entsprechende grüne Salz nicht erhalten wurde, das blaue Salz $3(NH_4)_2O.Cr_2O_3.6C_2O_3 + 6H_2O$.

Es hatte sich die Bildung folgendermafsen vollzogen:

I. $2R_2O.Cr_2O_3.5C_2O_3 = 2R_2O.Cr_2O_3.4C_2O_3 + C_2O_3$,

II. $3(2[NH_4]_2O.Cr_2O_3.5C_2O_3) = 2(3[NH_4]_2O.Cr_2O_3) + Cr_2O_3.3C_2O_3$,

im ersten Fall unter Abspaltung von Oxalsäure, im zweiten Fall von Chromoxalat.

Versuche zur Bildung einer Verbindung $R_2O.Cr_2O_3.2C_2O_3$ (III. 1) konnten nicht angestellt werden, da es nicht möglich war, Lösungen zu erhalten, bei denen auf 1 Mol. $Cr_2O_3.2C_2O_3$ kamen. Chromoxyd bedurfte zu seiner Lösung, wie schon oben gezeigt war, mindestens 3 Mol. Oxalsäure.

Um endlich noch Körper von der Zusammensetzung $R_2O.Cr_2O_3.3C_2O_3$ (III. 2) zu erhalten, wurden Lösungen von Chromoxalat $Cr_2O_3.3C_2O_3$ mit je 2 Mol. Ätzalkali auf 3 Mol. Oxalsäure versetzt. Beim Einengen wurden hier in den ersten Anschüssen beim Kali- und Natronsalz sehr reiche Ausbeuten der roten Verbindungen $R_2O.Cr_2O_3.4C_2O_3$ erhalten, das Ammonsalz ergab einen nicht krystallisierenden grünen Syrup. Die Umsetzung vollzieht sich hier nach der Gleichung

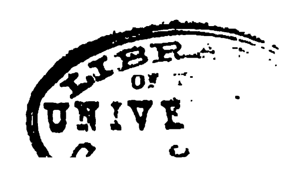
$$2R_2O.Cr_2O_3.3C_2O_3 = R_2O.Cr_2O_3.4C_2O_3 + Cr_2O_3 + R_2O.2C_2O_3,$$

und thatsächlich waren die späteren Anschüsse durch ausgeschiedenes grünes Chromoxyd verunreinigt und enthielten, wie durch den steigenden Oxalsäuregehalt analytisch vielfach nachgewiesen wurde, starke Beimengungen von Alkalioxalaten.[2]

---

[1] *Compt. rend.* **116**, 1367—1370.

[2]
I.	Anschufs	40.30 % C_2O_3	reines Chromoxalat
II.	„	40.67 % C_2O_3	reines Chromoxalat
III.	„	41.90 % C_2O_3	
IV.	„	43.44 % C_2O_3	
V.	„	45.88 % C_2O_3	
VI.	„	61.44 % C_2O_3.	



Es wurden also keine andere Chromoxalate erhalten, als die zuerst dargestellten, und diese lassen sich, wie schon oben gezeigt, alle vom Chromoxyd $Cr(OH)_3$ mit dreiwertigem Chrom ableiten, ein Ergebnis, das nach den neueren Molekularbestimmungen der Salze der Sesquioxyde nicht anders zu erwarten war. Die Gründe, die E. A. Werner veranlafsten, die Salze vom Hydrate $Cr_2(OH)_6$ abzuleiten, die Bildung von Doppelsalzen $K_5(NH_4)Cr_2(C_2O_4)_6$ beziehungsweise $K(NH_4)Cr_2(C_2O_4)_4$ sind keineswegs stichhaltig, da in ihnen höchstwahrscheinlich isomorphe Mischungen der Ammoniumsalze vorliegen, in denen bei anderen Mischungsverhältnissen das Verhältnis der Basen sich wesentlich verschieben würde, und keine Doppelsalze.[1]

Endlich sei nochmals auf die Analogie der erhaltenen Verbindungen mit den von Recoura zuerst beschriebenen komplexen Chromsulfaten hingewiesen, deren erste Reihe

$(SO_4)_3Cr_2$	$(SO_4)_2Cr_2(SO_4H)_2$	$Cr_2(SO_4H)_6$
Chromsulfat	Chromschwefelsäure	Chromtrischwefelsäure

vollständig den Oxalaten entspricht, während andere von jenem Forscher dargestellte von der Pyroschwefelsäure sich ableitende Verbindungen bei den Oxalaten keine Analoga haben.

III. Alkaliferrioxalate.

Von den Doppelsalzen des Eisenoxyds sind die grünen Alkalisalze von der Zusammensetzung $Fe(OOC—COOR)_3$ schon lange bekannt. Rammelsberg[2] stellte sie zuerst durch Absättigung von Bioxalatlösungen mit Eisenhydroxyd dar und beschrieb das Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz. Eine Reihe anderer Forscher beschäftigten sich bald darauf mit denselben Verbindungen, so besonders Bussy[3] und Graham,[4] bis neuerdings Eder und Valenta,[5]

[1] Vergl. hierzu die höchst interessanten Betrachtungen J. W. Retgers (*Zeitschr. phys. Chem.* **15**, 528 ff.), der bei der Erörterung der Frage über chemische Verbindungen isomorpher Körper zu dem für krystallinische Mischungen gültigen Satze kommt, dafs „Mischung und Bindung sich ausschliefsen". Die Richtigkeit dieses Salzes begründet er gerade durch den Nachweis, dafs die bisher dargestellten „Kaliumammoniumdoppelsalze" keine wirklichen Doppelsalze sind, sondern nur isomorphe Mischungen, in denen zufällig gerade beide Bestandteile in gleichem Molekularverhältnis vorhanden waren.

[2] *Pogg. Ann.* (1838) **46**, 283; (1846) **68**, 276.

[3] *Journ. pr. Chem.* (1839) **16**, 395.

[4] Gmelin's *Handbuch* **4**, 857.

[5] *Wiener Monatsh. Chem.* (1880) **1**, 763—776.

die zuerst die schon früher beobachtete Lichtempfindlichkeit dieser Körper für photochemische Zwecke verwendeten, sie systematisch untersuchten. Sie erhielten die grünen Salze und aufserdem durch Vermischung von Eisenoxydsalzen mit neutralen Oxalaten braune Niederschläge, die sie als konstant zusammengesetzte basische Salze ansprachen. Ferner stellten sie noch ein sehr unbeständiges olivenbraunes Kaliumsalz von der Formel $KFe(C_2O_4)_2 + 2^1/_2 H_2O$ dar. REESE[1] erhielt durch Umsetzung der grünen Salze die entsprechenden Baryum- und Strontiumverbindungen. Das komplexe Verhalten der grünen Salze in Lösung wies KISTIAKOWSKI[2] nach.

Bei Versuchen, die genau in derselben Weise wie die in den vorigen Abschnitten beschriebenen ausgeführt wurden, sind folgende Resultate erhalten:

1. **Eisenoxydoxalat.** Wurde freie Oxalsäure mit frisch gefälltem Eisenhydroxyd in der Siedehitze unter Lichtabschlufs, um eine Reduktion zu verhindern, abgesättigt, so wurde eine tiefgelbe Lösung erhalten, die eingeengt nur einen Syrup ergab und auch auf Zusatz von Alkohol keine Fällung oder Krystallisation zeigt. Verhältnisbestimmungen[3] der gelösten Bestandteile ergaben das Resultat $Fe_2O_3 : 3C_2O_3$, so dafs ganz analog den bei der Thonerde und beim Chromoxyd erhaltenen Ergebnissen in der Lösung offenbar eine Verbindung $Fe \equiv (OOC-COO)_3 \equiv Fe$ vorhanden ist.

Dies Resultat stimmt mit den Angaben von EDER und VALENTA überein, widerspricht aber den Befunden älterer Autoren (BUCHHOLZ und BERGMANN), die in die Lehrbücher übergegangen sind.[4] Dieselben wollen aus Eisenchlorid und Oxalsäure „ein gelbes, in Wasser fast unlösliches Pulver" die Verbindung $Fe_2(C_2O_4)_3$ erhalten haben. Offenbar ist dieser Körper jedoch das bekannte Eisenoxyduloxalat $FeC_2O_4 + 2H_2O$, das man thatsächlich infolge einer Re-

---

[1] *Compt. rend.* 21, 1116.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* 6, 100.

[3] Zur Analyse der Verbindungen wurde in einem Teil durch Titration mit $^1/_{10}$ Permanganat Oxalsäure und Eisen bestimmt, indem zuerst mit Schwefelsäure erhitzt und durch Titration die Oxalsäure bestimmt wurde, und dann in derselben Lösung, nach Reduktion mit Zink, Eisen titriert wurde. Zur Basenbestimmung in Salzen wurde ein abgewogener Teil mit etwas konzentrierter Schwefelsäure bis zur Zersetzung der Oxalsäure erhitzt, nach Lösung des Eisensulfats mit Salzsäure das Eisen mit Ammoniak gefällt und das Alkali als Sulfat gewogen.

[4] GMELIN, *Handbuch der Chemie* 4, 850. *Graham-Otto*, 4, 633.

duktion erhält, wenn man obige Eisenoxydoxalatlösung am Tageslicht kocht oder längere Zeit stehen läfst. — Die komplexe Natur der Lösung zeigt sich darin, dafs Erdchloride keine reinen Oxalate sondern eisenoxydhaltige krystallinische Körper ausfällen.

Die **Alkalieisenoxalate** 3:1:6 wurden erhalten, wenn siedende Lösungen der entsprechenden sauren Alkalioxalate mit Eisenhydroxyd abgesättigt wurden. Aus der Lösung schied sich zuerst etwas Eisenhydroxyd ab, dann krystallisierten die bekannten, schon vielfach untersuchten grünen Salze aus, die noch jedesmal titrimetrisch durch Bestimmung des Verhältnisses $6C_2O_3:1F_2O_3$ identifiziert wurden.

Die Verhältnisbestimmung von Eisenoxyd zu Oxalsäure in der abgesättigten Lauge, bevor Eisenhydroxyd sich ausgeschieden hatte, ergab, dafs auch hier ebenso wie beim Chromoxyd das Verhältnis $2^1/_2R_2O.Fe_2O_3.5C_2O_3$ ($R = K.Na.NH_4$) vorwaltete, ohne dafs es ebenso wie Chrom gelang, die entsprechende Verbindung in festem Zustand zu erhalten. Die Lösungen mufsten unter vollständigem Luftabschlufs abgesättigt und aufbewahrt werden. Waren sie dem Einflusse des Tageslichtes ausgesetzt, so trat eine Reduktion des Eisenoxyds ein und es wurden bei der titrimetrischen Bestimmung der Oxalsäure und des Eisens falsche Werte erhalten:

I. Lösung von Kaliumbioxalat mit $Fe(OH)_3$ abgesättigt:

100 ccm der Lösung enthielten 0.8086 g Fe_2O_3
100 ccm „ „ „ 1.8042 g C_2O_3

$$F_2O_3 : C_2O_3 = \frac{0.8086}{160} : \frac{1.8042}{72} = 50.5 : 251 = 1 : \mathbf{4.99}.$$

II. Lösung von Ammoniumbioxalat mit $Fe(OH)_3$ abgesättigt:

100 ccm der Lösung enthielten 0.6273 g F_2O_3
100 ccm „ „ „ 1.3972 g C_2O_3.

$$F_2O_3 : C_2O_3 = \frac{0.6273}{160} : \frac{1.3972}{72} = 38.2 : 194.1 = 1 : \mathbf{5.08}.$$

War soweit der Reaktionsverlauf beim Eisenoxyd ganz derselbe wie bei den Chromsalzen, so zeigte sich ein wesentlicher Unterschied, als versucht wurde

Alkalieisenoxalate 2:1:4 darzustellen. Wurde hierbei ebenso verfahren wie bei der Thonerde und dem Chrom und zu einer mit

Eisenhydroxyd abgesättigten Bioxalatlösung auf je 5 Mol. angewandten Oxalates 1 Mol. Ätzalkali zugesetzt, so schied sich sofort ein schleimiger braunroter Niederschlag ab, der zwar alle drei Bestandteile enthielt, aber je nach den äufseren Umständen, wie Kochen, Auswaschen etc., eine vollständig inkonstante Zusammensetzung hatte, und aus dem Filtrat krystallisierte das grüne Salz aus. Die Zusammensetzung des braunen Niederschlages wurde wiederholt festgestellt, ergab aber stets so wechselnde Werte, dafs es wohl nicht angängig erscheint, ihn als einheitliches basisches Salz aufzufassen und er wohl vielmehr als eine Mischung basischer Salze und Eisenhydroxyds zu betrachten ist. Ebensowenig scheinen aber auch andere von früheren Autoren beschriebenen basischen Salze konstante Produkte zu sein, sondern in ihrer Zusammensetzung lediglich von angewandten Mengenverhältnissen abzuhängen. So konnten die von Eder und Valenta[1] auch als „rotbraune Niederschläge“ beschriebenen Körper $Fe_2(C_2O_4)_3.Fe_2(OH)_6+4H_2O$ und $Fe_2(C_2O_4)_3.9Fe_2(OH)_6$ nicht in dieser Zusammensetzung erhalten werden, so dafs der Zweifel, den diese Autoren schon selbst aussprechen, ob Gemenge oder chemische Individuen vorliegen, berechtigt erscheint.

Da auch auf verschiedenen anderen Wegen die gesuchten Verbindungen $2R_2O.Fe_2O_3.4C_2O_3$ nicht erhalten werden konnten, so scheinen diese beim Chrom und bei der Thonerde existenzfähigen Körper beim Eisen nicht vorhanden zu sein.

Alkalieisenoxalate 1 : 1 : 4. Wurde eine im Dunkeln mit Eisenhydroxyd abgesättigte Oxalsäurelösung möglichst stark konzentriert und dann mit einer Lösung von neutralem Kaliumoxalat versetzt, und zwar mit soviel, dafs auf 3 Mol. angewandter Oxalsäure genau 1 Mol. Oxalat kam, so schieden sich aus der syrupösen Lauge beim freiweilligen Verdunsten über Schwefelsäure unter Lichtabschlufs neben etwas grünem Salz und gelbem Kaliumeisenoxydoxalat hellbraune Krystalle des auch schon von Eder und Valenta beschriebenen Kaliumsalzes ab. Durch die Analyse der mechanisch ausgesuchten Krystalle wurden die Angaben jener Forscher bestätigt.

---

[1] l. c.

Angewandte Substanz g	Gefunden g	Prozente	Mittel
0.9845	0.2735 K_2SO_4	15.01 K_2O	14.98
0.6547	0.1813 K_2SO_4	14.96 K_2O	
0.3215[1]	0.0810 Fe_2O_3	25.20 Fe_2O_3	25.17
0.4621	0.1161 Fe_2O_3	25.15 Fe_2O_3	
0.3215	0.1462 C_2O_3	45.48 C_2O_3	45.43
0.4621	0.2098 C_2O_3	45.39 C_2O_3	

Hieraus ergiebt sich die Formel:

$$K_2O.Fe_2O_3.4C_2O_3 + 5H_2O.$$

		Berechnet:	Erhalten im Mittel:	
K_2O	= 94	14.87 %	14.98 %	
Fe_2O_3	= 160	25.32 „	25.17 „	
$4C_2O_3$	= 288	45.57 „	45.43 „	
$5H_2O$	= 90	14.24 „	14.42 „	Differenz.
	632			

Diese Übereinstimmung mit den Beobachtungen von EDER und VALENTA zeigte sich auch weiterhin. Wurde bei der Darstellung des Salzes nicht genau nach den obigen Angaben verfahren, sondern die Lösungen dem Licht ausgesetzt oder auf dem Wasserbade eingeengt, so bildeten sich nur Zersetzungsprodukte, Eisenoxyduloxalat oder das grüne Salz. Die Zersetzlichkeit der Verbindung im Gegensatz zu der Beständigkeit der analogen Chrom- und Thonerdesalze, zeigte sich auch darin, daſs sie sich beim Umkrystallisieren, unter Abscheidung von Eisenhydroxyd und Bildung des grünen Salzes zersetzt. Ein analoges Natriumsalz konnte nur in sehr geringen, zur Analyse nicht genügenden Mengen erhalten werden; ein Ammoniumsalz wurde trotz vielfacher Versuche nicht gewonnen.

Entsprechend den analogen Chrom- und Thonerdeverbindungen hat das Salz offenbar die Konstitution

```
COO\
 |   >Fe—COO—COOK.
COO/
```

Zum Schluſs möge hier noch eine merkwürdige Verbindung erwähnt werden, die nebenbei gewonnen wurde bei Versuchen aus dem grünen Eisensalze $3K_2O.Fe_2O_3.6C_2O_3+6H_2O$ durch die abspaltende Wirkung schwacher Säuren zu einem Eisensalze mit weniger Oxalsäuregruppen zu gelangen.

Eine Lösung des grünen Eisensalzes löst beim Sieden reichliche Mengen Molybdänsäure auf. Die abgesättigte und filtrierte gelblichgrüne Lauge schied ein schönes krystallinisches hellgelbes Salz ab, dessen Analyse zu folgenden Resultaten führte:

0.8921 g Substanz enthielten 0.1403 g K_2SO_4 = 8.49 % K_2O
0.1200 g Fe_2O_3 = 13.33 % Fe_2O_3
0.4461 g MO_3 = 50.01 % MO_3
0.2789 g Substanz enthielten 0.0364 g Fe_2O_3 = 13.40 % Fe_2O_3
0.1319 g „ „ 0.01714 g C_2O_3 = 12.98 % C_2O_3
0.2789 g „ „ 0.03589 g C_2O_3 = 12.87 % C_2O_3.

Hieraus ergiebt sich die Formel:

$$K_2O.Fe_2O_3.4MO_3.2C_2O_3+10H_2O.$$

	Berechnet:	Erhalten im Mittel:
K_2O = 94	8.15 %	8.49 %
Fe_2O_3 = 160	13.86 „	13.33 % 13.40 %
$4MO_3$ = 576	49.92 „	50.01 %
$2C_2O_3$ = 144	12.48 „	12.98 % 12.87 %
$10H_2O$ = 180	15.59 „	15.06 %
1154		

Der Körper ist entstanden, indem aus dem Eisenoxalat durch Molybdänsäure Oxalatreste abgespalten wurden, offenbar unter Bildung der in der I. Mitteilung beschriebenen Molybdänoxalate. Seine Konstitution kann man demnach analog dem grünen Salze

$$Fe\begin{cases}COO-COOK\\COO-COOK\\COO-COOK\end{cases} \text{ als } Fe\begin{cases}O-MO_2-OH\\O-MO_2-OH\\COO-COOK\end{cases}+4H_2O$$

oder, wenn es kein Konstitutionswasser enthalten sollte, als

$$O\left\langle\begin{matrix}{}_2OMO\\{}_2OMO\end{matrix}\right\rangle Fe-COO-COOK$$

auffassen.

Die komplexen Oxalate der Sesquioxyde scheinen sehr dazu zu neigen mit den schwachen Metallsäuren derartige interessante Verbindungen zu bilden, worüber noch eingehendere Versuche vorbehalten werden.

Es waren von den Eisenoxydoxalaten mithin folgende Verbindungstypen erhalten worden:

1) $Fe_2O_3.3C_2O_3$ $Fe\equiv(OOC-COO)_3\equiv Fe$

2) $3R_2O.Fe_2O_3.6C_2O_3$ $Fe\equiv(OOC-COOR)_3$

3) $R_2O.Fe_2O_3.4C_2O_3$ $\begin{matrix} COO \\ | \\ COO \end{matrix} \rangle Fe-OOC-COOR.$

Die letztere aufserordentlich unbeständig und schon in Lösung zersetzlich.

IV.

Fafst man die Ergebnisse der in den vorigen drei Abschnitten beschriebenen Versuche zusammen, so lassen sich daraus nachstehende Folgerungen ziehen.

I. Es wurden die folgenden Verbindungstypen erhalten:

1) $\overset{III}{M}\equiv(OOC-OOC)_3\equiv\overset{III}{M}$

2) $\overset{III}{M}\equiv(OOC-COO\overset{I}{R})_3$

3) $\overset{III}{M}_2{}^{\diagup OH}\equiv(OOC-COO\overset{I}{R})_5$

4) $\overset{III}{M}{}^{\diagup OH}=(OOC-COO\overset{I}{R})_2$

5) $\begin{matrix} COO \\ | \\ COO \end{matrix} \rangle \overset{III}{M}-OOC-COO\overset{I}{R}.$

Von diesen sind bei der Thonerde sämtliche existenzfähig, beim Chrom die Verbindungen 1, 2, 4, 5, beim Eisen 1, 2 und 5. Mit zunehmender Basizität des im komplexen Teil des Moleküls enthaltenen Metalls $\overset{III}{M}$ nimmt also die Reaktionsfähigkeit der komplexen Säure ab.

II. Löst man eines der Sesquioxyde in Oxalsäure, so entstehen nicht krystallisierende Verbindungen der Form 1. Dieselben sind nicht als die freien Säuren, sondern wie auf chemischem Wege wahrscheinlich gemacht und weiterhin noch schärfer nachgewiesen wird, als das Thonerde- bezw. Chrom- oder Eisenoxydsalz der freien Säuren aufzufassen.

III. Die freien Säuren von der Konstitution $\overset{III}{M} \equiv (OOC-COOH)_3$ sind in festem Zustande nicht existenzfähig, sondern zersetzen sich stets unter Abgabe von Oxalsäure in die obigen Salze nach der Gleichung

$$2\overset{III}{M} \equiv (OOC-CO\overset{I}{O}R)_3 = \overset{III}{M} \equiv (OOC-COO)_3 \equiv \overset{III}{M} + 3COOH-COOH.$$

IV. Die neutralen dreibasischen Salze des Typus 2 sind die beständigsten, und bilden sich leicht bei allen Sesquioxyden Eisen, Thonerde und Chrom. Labilere Sesquioxyde, wie Manganoxyd[1] und Kobaltoxyd,[2] bilden ebenfalls, wenn auch viel unbeständigere Verbindungen dieser Art.

V. Die Salze des Typus 3 $\overset{III}{M}_2 \overset{OH}{\equiv} (OOC-CO\overset{I}{O}R)_5$ sind als basische Salze des vorigen Typus aufzufassen. In festem Zustande isolierbar sind sie nur bei der Thonerde, während beim Chrom- und Eisenoxyd nur in den Lösungen das Verhältnis $2^1/_2 R_2O.\overset{III}{M}_2O_3 : 5C_2O_3$ nachweisbar war, beim Einengen jedoch unter Abscheidung des Sesquioxydes stets sich die neutralen dreibasischen Salze bildeten. Auch die Thonerdesalze sind sehr unbeständig und zersetzen sich beim Umkrystallisieren, so dafs kaum nachweisbar ist, ob in ihnen einheitliche Körper oder vielleicht Gemische der neutralen dreibasischen Salze und der zweibasischen Salze vom Typus 4 vorliegen. Möglich ist immerhin, dafs bei ihrer Bildung in konzentrierter Lösung nicht das einfache Molekül $Al(OH)_3$, sondern das Doppelmolekül $Al_2(OH)_6$ in Reaktion tritt.

VI. Körper von der Konstitution $\overset{III}{M} \overset{OH}{=} (OOC-CO\overset{I}{O}R)_2$ sind bei der Thonerde beständig, beim Chromoxyd auch noch wohlcharakterisiert, beim Eisenoxyd jedoch nicht mehr existenzfähig. Die Anlagerung von drei Oxalsäuregruppen an die drei Hydroxylgruppen machte alle drei Sesquioxydhydrate zu beständigen Salzbildnern, der Ersatz von zwei Hydroxylgruppen durch zwei Oxalsäuregruppen macht das an und für sich schon als Säure fungierende Thonerdehydrat zu einer beständigen Säure, die mit Kali, Natron und Am-

---

[1] KEHRMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **20**, 1595.

[2] KEHRMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **19**, 3102; **24**, 2325. KEHRMANN und PICKERSGILL, *Diese Zeitschr.* **4**, 133—137.

monium Salze bildet, das schwächer saure Chromoxyd zu einer Säure, die wenigstens mit den starken Alkalien Kali und Natron noch stabile Salze bildet, genügt aber nicht, um dem schwach basischen Eisenoxyd die Eigenschaften einer Säure zu verleihen.

VII. Werden dagegen die drei Hydroxyle der Sesquioxydhydrate durch zwei Oxalsäurereste derart ersetzt, dafs eine Oxalsäure zwei, die zweite Oxalsäure eine Hydroxylgruppe bindet, so entsteht wiederum eine stärker saure einbasische Gruppe. Diese Verbindungsformen sind beim Aluminium und beim Chrom sehr beständig — bei letzterem vollzieht sich ihre Bildung (rote Salzreihe) unter Eintritt einer noch nicht aufgeklärten intramolekularen Umlagerung — beim Eisenoxyd auch existenzfähig, wenn auch unbeständig. Es kommt ihnen, wie auch weiterhin durch die elektrischen Konstanten nachgewiesen wird, die Konstitution $\begin{matrix} COO \\ | \\ COO \end{matrix} > \overset{III}{M} - COO - CO\overset{I}{OR}$ zu.

VIII. Alle diese Beobachtungen bestätigen die am Anfang dieser Arbeit ausgesprochene Ansicht, dafs die Bildung und die Beständigkeit dieser komplexen Verbindungen eine Funktion der Avidität ihres metallischen Bestandteiles sei.[1] Die Sesquioxyde werden durch Anlagerung der Oxalsäuregruppen zu Säuren, und zwar sind diese Säuren desto stärker und desto bessere Salzbildner einerseits, je mehr Hydroxylgruppen der Sesquioxyde durch Oxalsäuregruppen vertreten sind, andererseits je weniger basischen Charakter das Sesquioxyd an und für sich hat.

---

[1] Vergl. hierzu auch FRIEDHEIM (*Diese Zeitschr.* **6**, 300): „Bei den sich von den Säuren R_2O_5 und RO_3 ableitenden sogenannten komplexen Verbindungen steht deren Zusammensetzung in inniger Abhängigkeit von derjenigen der sauren Salze, die beide Säuren zu bilden imstande sind und von dem mehr oder weniger basischen Charakter des betr. Trioxyds."

(Fortsetzung folgt.)

Referate.

Apparate.

Revolver-Pipette zum Abmessen bestimmter Mengen von Flüssigkeiten, von A. STUTZER. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1895], 309.)

Vereinfachter Rotierapparat für die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure im Thomasmehle, von TH. OMEIS. (*Chem. Ztg.* [1895] **19**, 1144.)

Neue Druckluftpumpe für Fufsbetrieb, von C. LEISS. (*Chem. Ztg.* [1895] **19**, 1357.)

Kombinierter Trockenapparat mit konstanter Temperatur, von K. ULSCH. (*Chem. Ztg.* [1895] **19**, 1183—1184.)

Neuer Aufsatz für fraktionierte Destillation, von G. BERLEMONT. (*Bull Soc. Chim.* **13**, 674.)

Verbesserte Laboratoriumsapparate, von J. VOLHARD. (*Lieb. Ann.* **284**, 233—244.)

Verf. beschreibt neue Anordnungen für Wasserbäder mit konstantem Niveau, einen neuen Schiefkasten, und einige Umänderungen an Verbrennungsöfen. Näheres ist im Original einzusehen. *Rosenheim.*

Brenner für Ölgas, von J. SPÜLLER. (*Chem. Ztg.* [1895] **19**, 603.)

Verf. beschreibt einen Bunsenbrenner, der einen dem hohen Kohlenstoffgehalt des Ölgases entsprechenden Luftzutritt gestattet. *Rosenheim.*

Zweckmäfsige Absorptionsapparate für die Elementaranalyse, von J. BREDT und W. POATH. (*Lieb. Ann.* **285**, 385—386.)

Neuer Apparat zur Bestimmung des Atomgewichtes nach der Siedepunktsmethode, von H. B. HITE. (*Amer. Chem. Journ.* **17**, 507.)

Verf. versuchte, um unabhängig vom äufseren Luftdruck arbeiten zu können, die Temperaturdifferenz des Siedepunktes des reinen Lösungsmittels und der Lösung auf galvanometrischem Wege mittels einer Thermosäule zu bestimmen. Diese war dem Einflufs zweier gleicher Siedegefäfse ausgesetzt, von denen das eine reines Lösungsmittel, das andere die Lösung enthielt. Die Versuche sind noch nicht abgeschlossen. Die Erhitzung geschah mittels einer durch elektrischen Strom erhitzten Drahtspirale. Mit einem Apparat, der im allgemeinen dem BECHMANN'schen entspricht, und aufserdem mit einer besonderen, etwas komplizierten Anordnung zur Vermeidung der Überhitzung der siedenden Flüssigkeit versehen ist, wurden eine Reihe von Bestimmungen ausgeführt. *F. Thiele.*

Neuer Apparat zur Bestimmung des Molekulargewichtes nach der Siedepunktsmethode, von W. R. Orndorff und F. K. Cameron. (*Amer. Chem. Journ.* 17, 517.)

Verf. konstruieren einen äufserst einfachen Apparat in folgender Weise: Als Siedegefäfs dient die untere Hälfte eines Mantelrohres, wie es bei der Victor Meyer'schen Dampfdichtebestimmungsmethode angewandt wird. Der Boden wird mit Platinschnitzeln oder anderen gut die Wärme leitenden Körpern bedeckt. Als Kondensator dient für höher siedende Flüssigkeiten ein einfacher Luftkühler, sonst ein Wasserkühler. Der Thermometer wird durch einen kleinen elektrischen Hammer in fortwährender Erschütterung gehalten. Erwärmt wird unter besonderen Schutzmafsregeln mit einem Bunsenbrenner. Die mit diesem einfachen Apparat ausgeführten Bestimmungen zeigen recht gute Resultate.

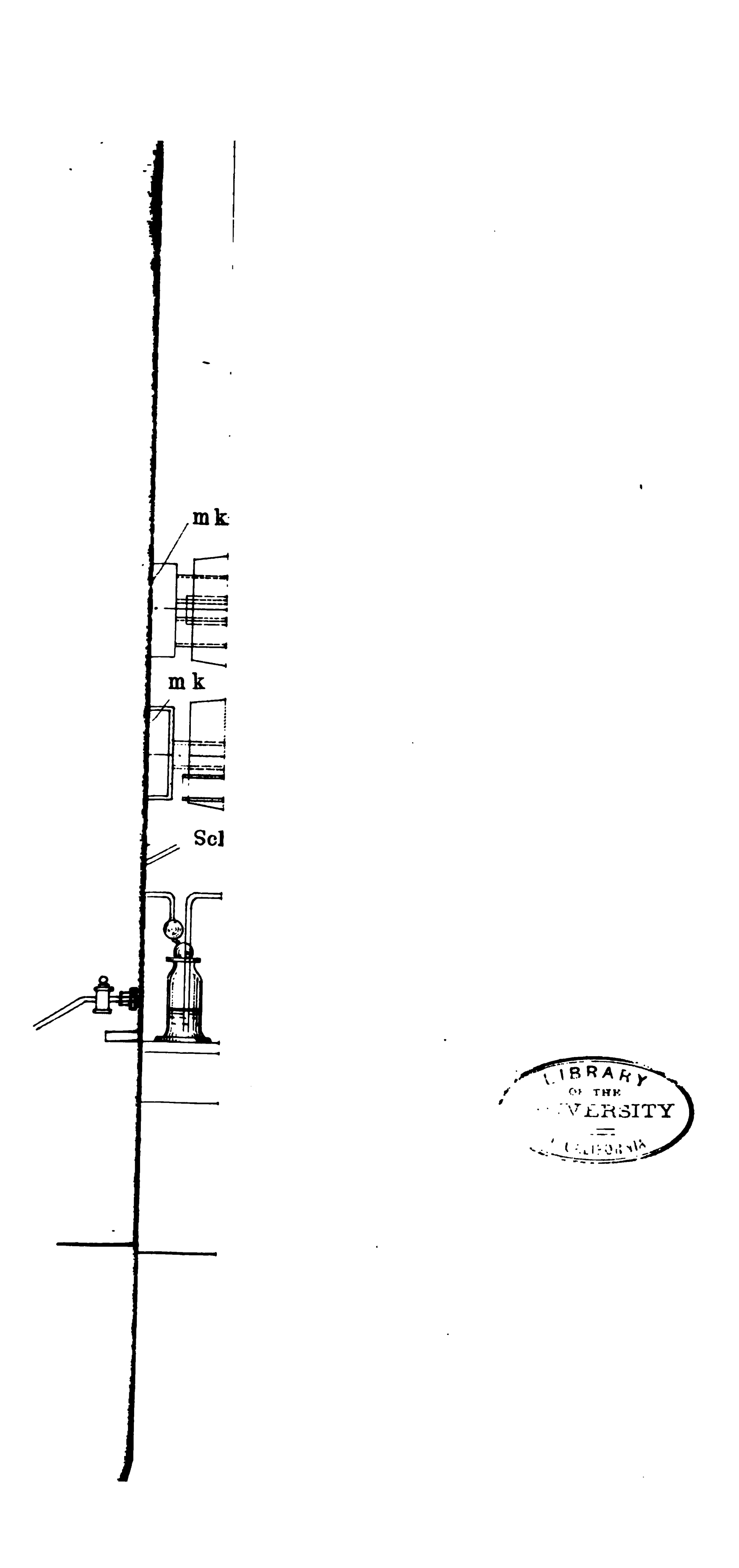
E. Thiele.

Verlesungsapparat zur Verbrennung von Körpern in einer abgeschlossenen Atmosphäre, von W. R. Hodgkinson. (*Chem. News* 72, 180.)

—

Berichtigung.

Infolge eines Versehens steht in Band X S. 455 (Heft 5 und 6) Zeile 6 f. von oben: „.... nach einer neuen Richtschnur, die ihm selbst gehörte, wie sehr sie auch im Widerspruch stehe mit dem was die Geschichte der Chemie als ihren gesichertsten, ja klassischen Besitz bezeichne“ .... statt dessen soll es heifsen: „.... nach einer neuen Richtschnur, die ihm selbst gehörte, obwohl sie gerade aus dem besten, was die Geschichte der Chemie als ihren gesichertsten, ja klassichen Besitz bezeichnet, hervorgegangen ist ....“ *R. L.*



mk
mk
Scl

Neuer Apparat zur Bestimmung des Molekulargewichtes nach der Siedepunktsmethode, von W. R. Orndorff und F. K. Cameron. (*Amer. Chem. Journ.* 17, 517.)

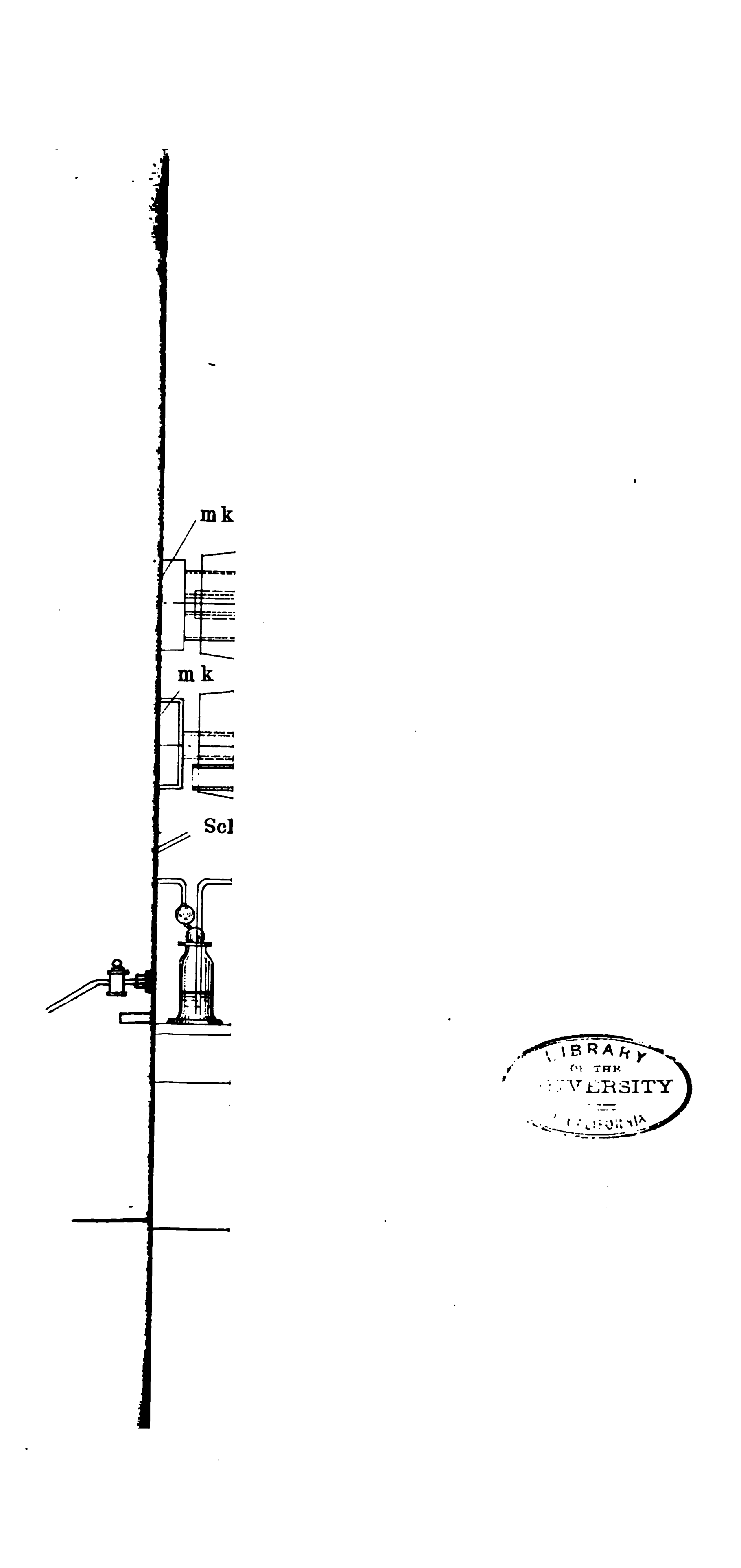
Verf. konstruieren einen äufserst einfachen Apparat in folgender Weise: Als Siedegefäfs dient die untere Hälfte eines Mantelrohres, wie es bei der Victor Meyer'schen Dampfdichtebestimmungsmethode angewandt wird. Der Boden wird mit Platinschnitzeln oder anderen gut die Wärme leitenden Körpern bedeckt. Als Kondensator dient für höher siedende Flüssigkeiten ein einfacher Luftkühler, sonst ein Wasserkühler. Der Thermometer wird durch einen kleinen elektrischen Hammer in fortwährender Erschütterung gehalten. Erwärmt wird unter besonderen Schutzmafsregeln mit einem Bunsenbrenner. Die mit diesem einfachen Apparat ausgeführten Bestimmungen zeigen recht gute Resultate.

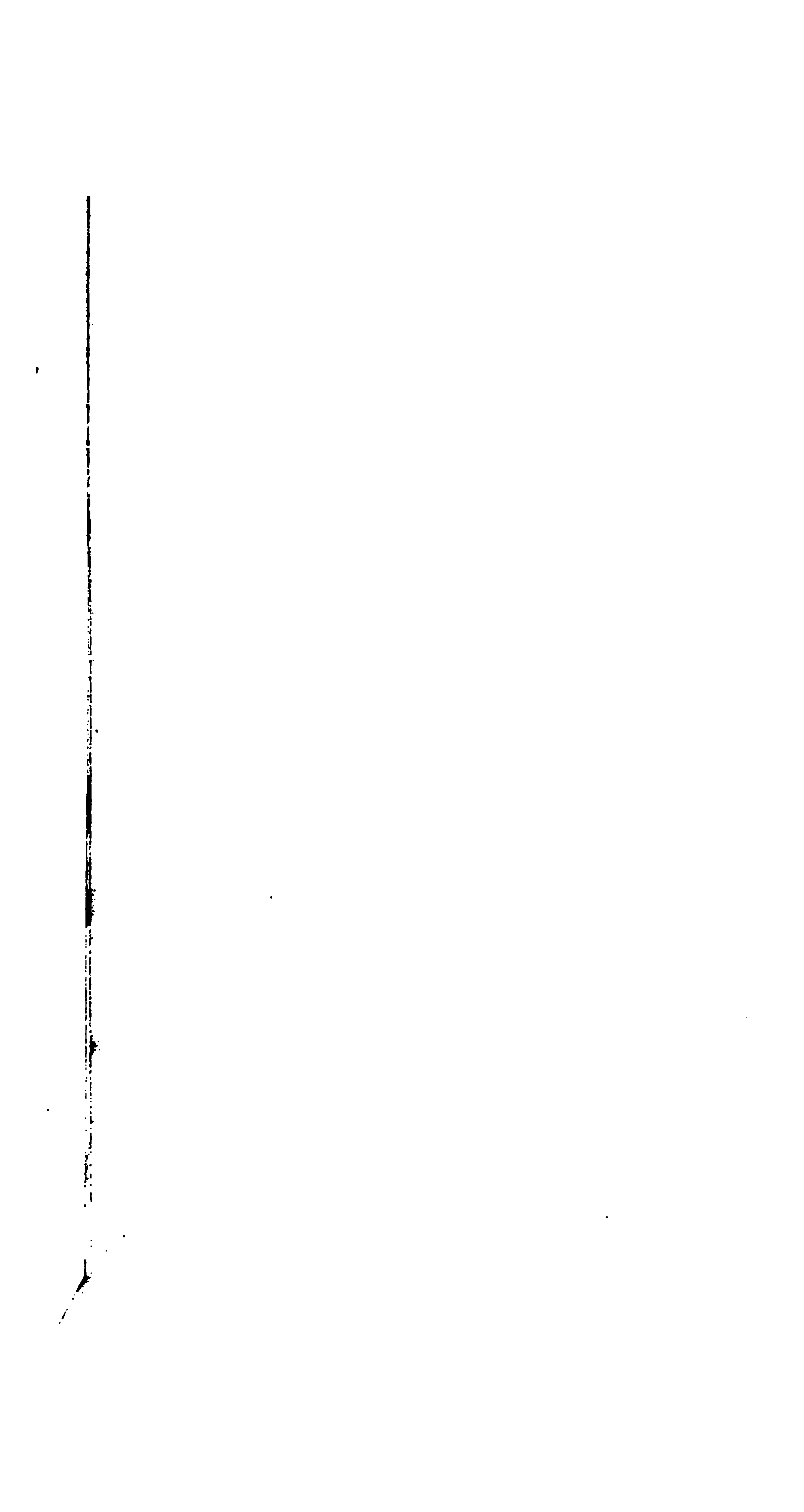
E. Thiele.

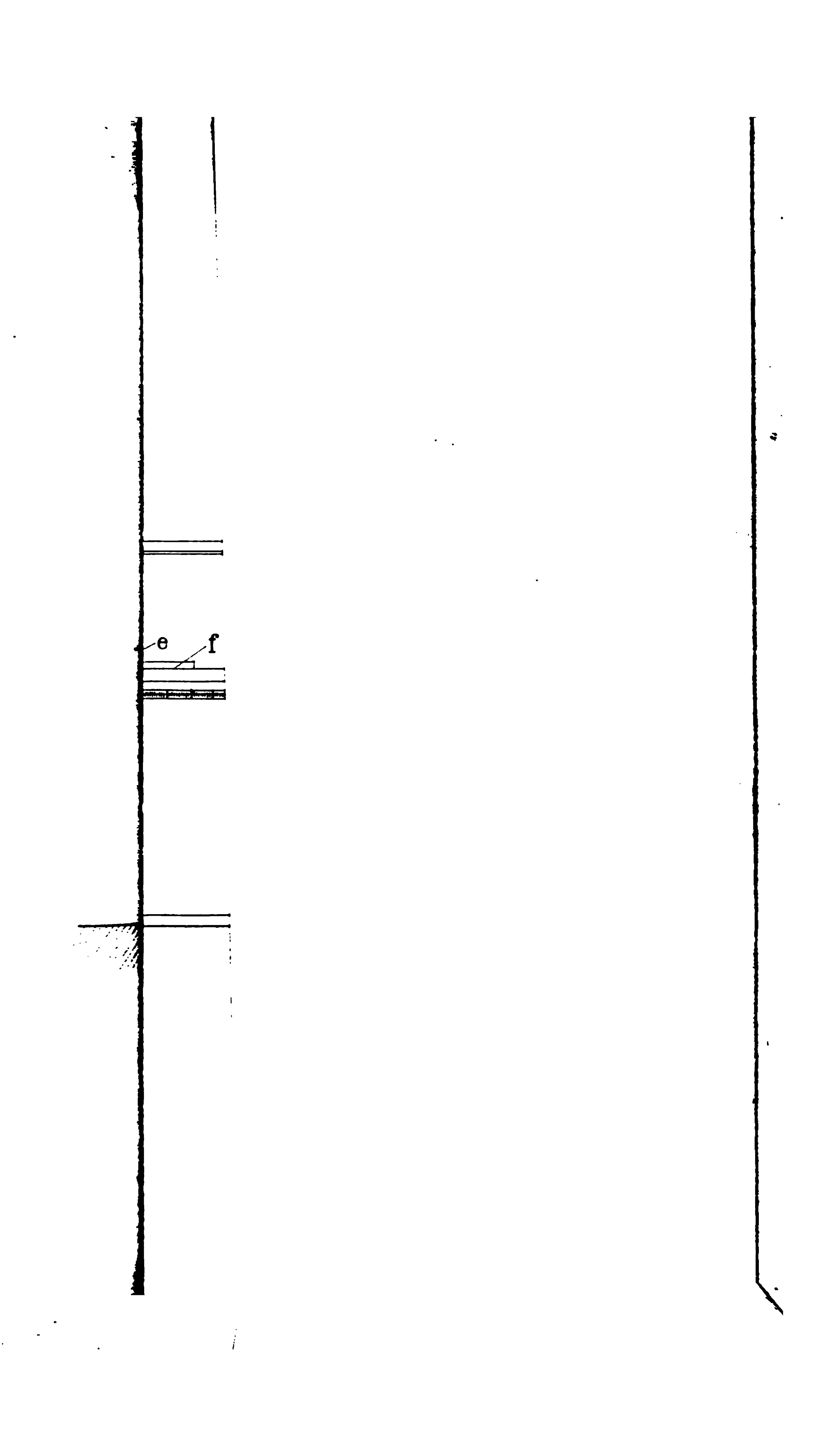
Verlesungsapparat zur Verbrennung von Körpern in einer abgeschlossenen Atmosphäre, von W. R. Hodgkinson. (*Chem. News* 72, 180.)

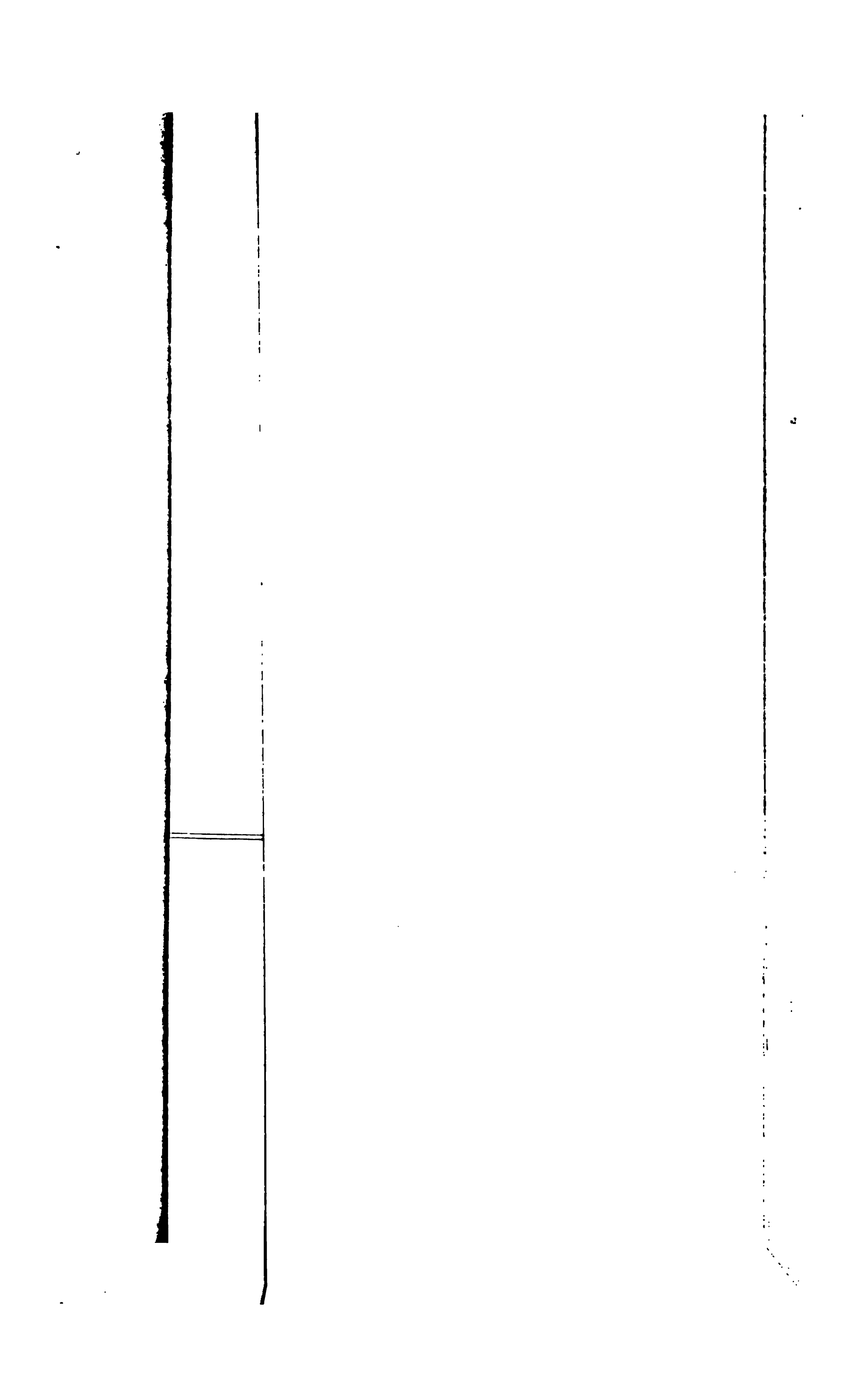
Berichtigung.

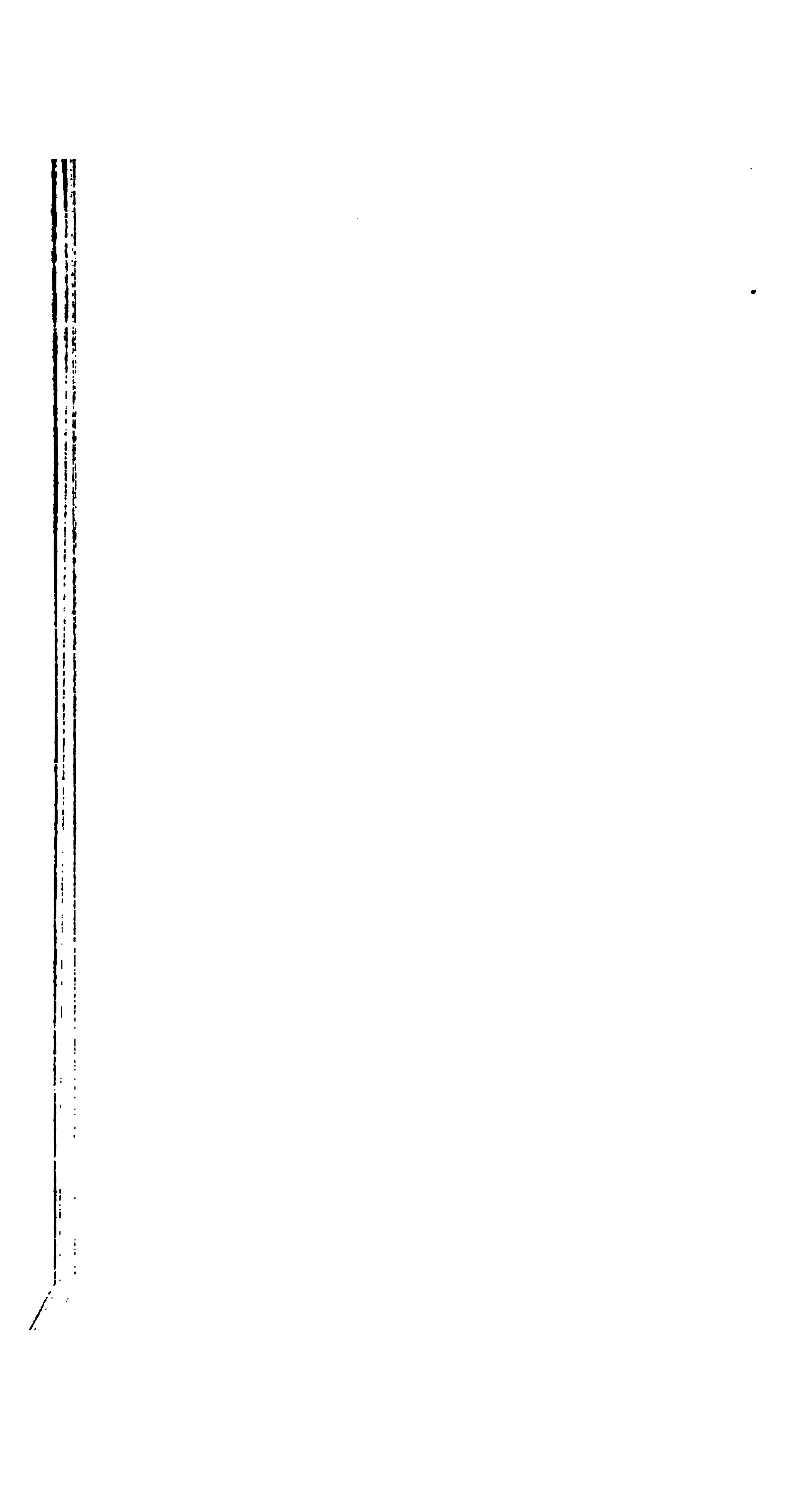
Infolge eines Versehens steht in Band X S. 455 (Heft 5 und 6) Zeile 6 f. von oben: „.... nach einer neuen Richtschnur, die ihm selbst gehörte, wie sehr sie auch im Widerspruch stehe mit dem was die Geschichte der Chemie als ihren gesichertsten, ja klassischen Besitz bezeichne“ .... statt dessen soll es heifsen: „.... nach einer neuen Richtschnur, die ihm selbst gehörte, obwohl sie gerade aus dem besten, was die Geschichte der Chemie als ihren gesichertsten, ja klassichen Besitz bezeichnet, hervorgegangen ist ....“ *R. L.*

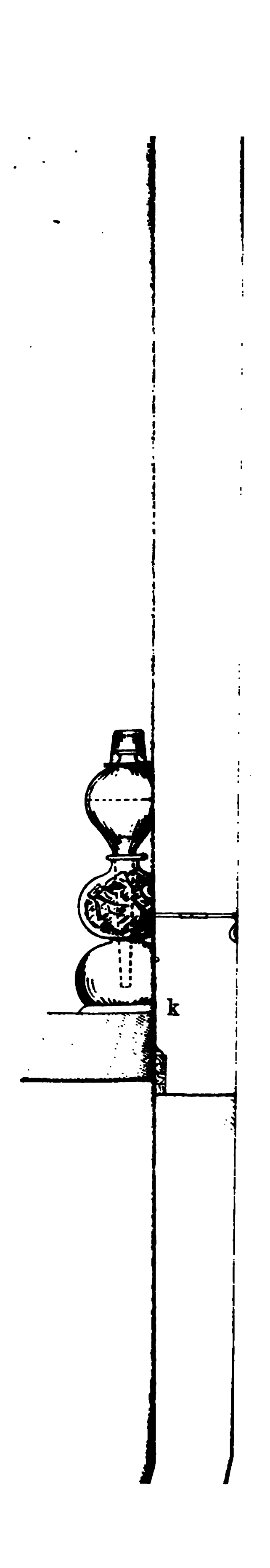

mk
mk
Scl

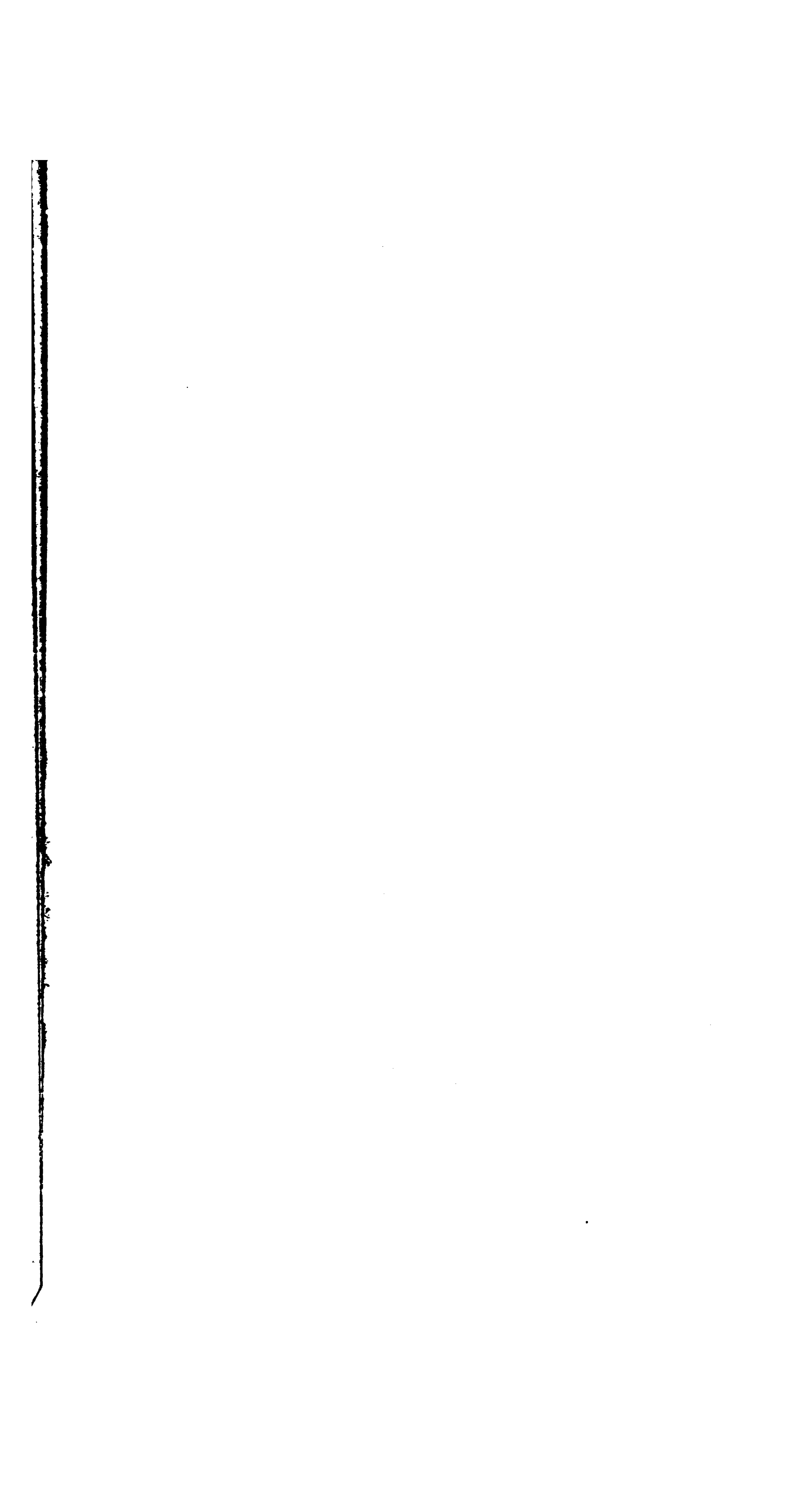



e
f






k



Über die Einwirkung anorganischer Metallsäuren auf organische Säuren.

Von

Arthur Rosenheim.

Fortsetzung.[1]

V. Die äquivalente Leitfähigkeit und die Überführungszahlen der komplexen oxalsauren Salze.

Verfasser ist Herrn Dr. Fritz Hamburger, der die Leitfähigkeitsbestimmungen ausführte und Herrn Dr. Willy Bein, der dem physikalischen Teil der Bestimmung der Überführungszahlen übernahm, zu gröfstem Danke verpflichtet.

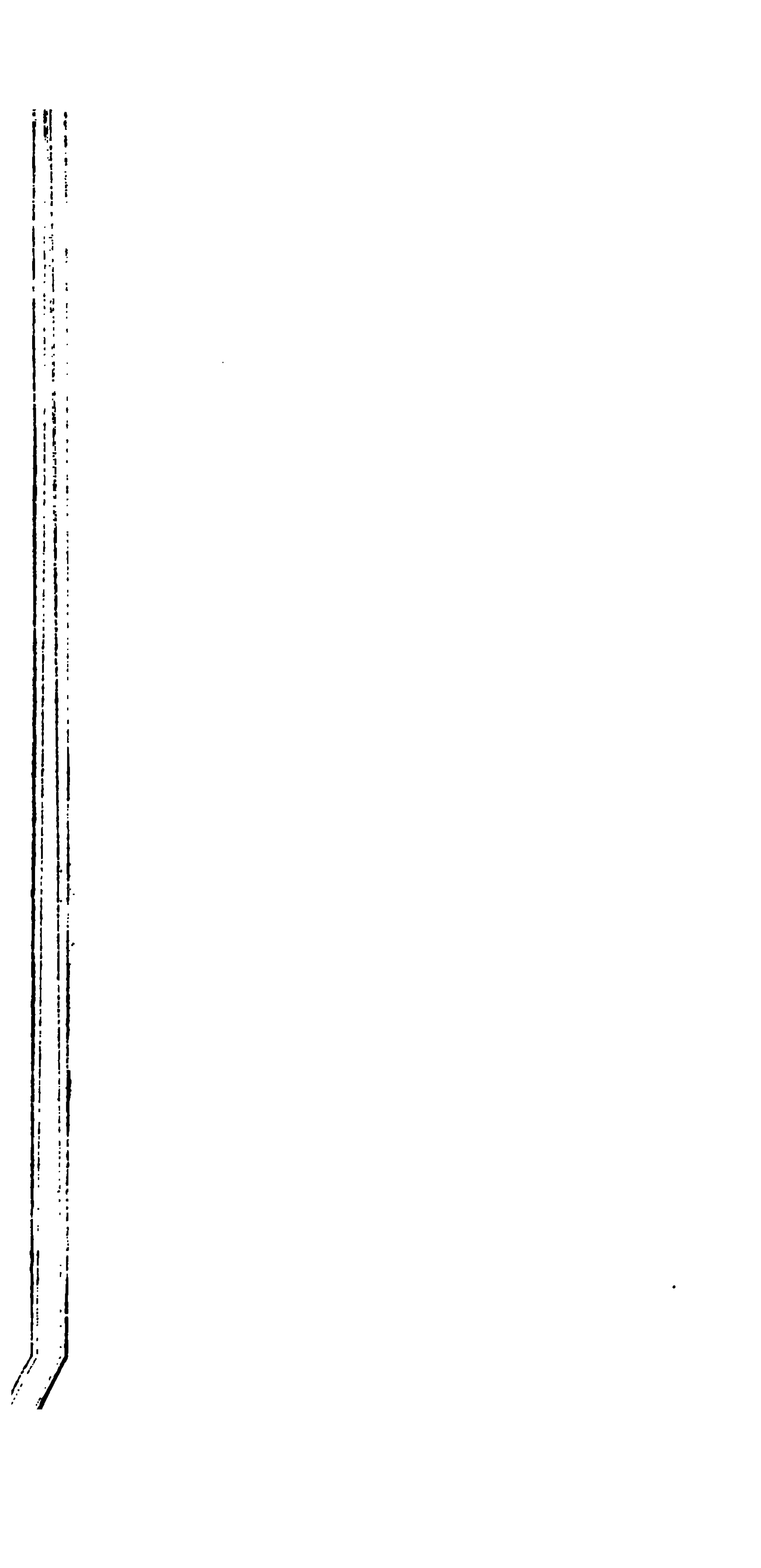
Die Leitfähigkeitsbestimmungen wurden nach der Methode von Kohlrausch in der von Ostwald vorgeschlagenen Versuchsanordnung ausgeführt. Die Versuchstemperatur war durchgängig 18°. Die Messungen wurden für Verdünnungen von 125, 250, 500, 1000 und 2000 l ausgeführt und sind die angegebenen Gröfsen auf äquivalente Mengen bezogen.

Die apparative Anordnung bei der Bestimmung der Überführungszahlen stützte sich prinzipiell auf die Erfahrungen, die sich aus den Versuchen von W. Bein[2] ergeben. Es wurden zwei auf Glasfüfsen angeschmolzene U-Rohre verwendet, die durch ein T-Rohr mit einander verbunden und so konstruiert waren, dafs die an der Anode und Kathode sich bildenden in Dichte und Zusammensetzung veränderten Flüssigkeiten während des Ganges der Elektrolyse sich nicht mischen konnten.[3] Die Elektroden waren aus

[1] Vergl. *Diese Zeitschr.* **11**, 175.

[2] *Wied. Ann.* **46**, 38.

[3] Eine eingehendere Beschreibung der Versuchsanordnung behält Herr Dr. Bein sich vor.



Über die Einwirkung anorganischer Metallsäuren auf organische Säuren.

Von

Arthur Rosenheim.

Fortsetzung.[1]

V. Die äquivalente Leitfähigkeit und die Überführungszahlen der komplexen oxalsauren Salze.

Verfasser ist Herrn Dr. Fritz Hamburger, der die Leitfähigkeitsbestimmungen ausführte und Herrn Dr. Willy Bein, der dem physikalischen Teil der Bestimmung der Überführungszahlen übernahm, zu gröfstem Danke verpflichtet.

Die Leitfähigkeitsbestimmungen wurden nach der Methode von Kohlrausch in der von Ostwald vorgeschlagenen Versuchsanordnung ausgeführt. Die Versuchstemperatur war durchgängig 18°. Die Messungen wurden für Verdünnungen von 125, 250, 500, 1000 und 2000 l ausgeführt und sind die angegebenen Gröfsen auf äquivalente Mengen bezogen.

Die apparative Anordnung bei der Bestimmung der Überführungszahlen stützte sich prinzipiell auf die Erfahrungen, die sich aus den Versuchen von W. Bein[2] ergeben. Es wurden zwei auf Glasfüfsen angeschmolzene U-Rohre verwendet, die durch ein T-Rohr mit einander verbunden und so konstruiert waren, dafs die an der Anode und Kathode sich bildenden in Dichte und Zusammensetzung veränderten Flüssigkeiten während des Ganges der Elektrolyse sich nicht mischen konnten.[3] Die Elektroden waren aus

[1] Vergl. *Diese Zeitschr.* **11**, 175.

[2] *Wied. Ann.* **46**, 38.

[3] Eine eingehendere Beschreibung der Versuchsanordnung behält Herr Dr. Bein sich vor.

Platin, als Stromquelle wurde der Maschinenstrom der Berliner Elektrizitätswerke verwendet. Zur Messung der zersetzten Substanzmengen wurde ein Silbervoltameter in den Stromkreis eingeschaltet. Die Versuchsdauer belief sich je nach dem Widerstand der Lösungen auf 1—4 Stunden. War ein gröfserer Teil der Substanzen zersetzt, so wurden die beiden U-Rohre durch Abklemmen am T-Stück getrennt und jede Lösung für sich analysiert.

Die vorliegenden Versuche machen keinen Anspruch auf absolute physikalische Genauigkeit, es kam vielmehr zunächst hauptsächlich darauf an, die Komplexität der dargestellten Oxalate nachzuweisen und die chemisch-analogen Verbindungen mit einander zu vergleichen. Deswegen behält sich Verfasser weitere Leitfähigkeitsbestimmungen im Anschlufs an die Ostwald'schen Verdünnungen (von 32, 64, 128 l etc.) noch vor, durch die die Basizitätsverhältnisse der Salze und Säuren unzweifelhaft deutlicher hervortreten werden als in den vorliegenden Messungen und manche erst jetzt entstandenen Schwierigkeiten ihre endgültige Aufklärung erhalten werden.

Auch bei der Bestimmung der Überführungszahlen mufste man sich vorläufig mit dem sicheren Nachweis der Komplexität begnügen und konnte manche sonst auftretende interessante Frage nur streifen, da die analytischen Schwierigkeiten, die sich schon bei der Analyse vieler dieser Körper selbst gezeigt hatten, die Genauigkeit der Bestimmungen in den verdünnten Lösungen so wesentlich beeinträchtigen, dafs eine definitive Entscheidung mancher Fragen bei dem bisher zu bewältigenden Material nicht möglich war. Schon Kistiakowski[1] weist auf diese Nachteile hin und mufste sich deswegen in der Bestimmung der Ionenwanderung komplexer Salze beschränken. Es hat offenbar diese Schwierigkeit auch sonst derartigen Arbeiten hindernd im Wege gestanden, da aufser einigen klassischen Versuchen Hittorfs[2] und der einen Messung Kistiakowskis Bestimmungen der Überführungszahlen komplexsaurer Salze nicht ausgeführt zu sein scheinen.

1. Molybdän-Wolfram- und Vanadinoxalate. In der I. Mitteilung[3] war aus der Entstehungsweise der Molybdän- und Wolframoxalate aus normalen Oxalaten und der freien Metallsäure der Schlufs gezogen worden, dafs die Bildung dieser Verbindungen

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **6**, 104.
[2] *Pogg. Ann.* **106**, 513.
[3] *Diese Zeitschr.* **4**, 352 ff.

im allgemeinen derartig vor sich gehe, dafs z. B. Molybdänsäure den neutralen Oxalaten Basis entziehe, und aus dem so in Lösung vorhandenen Bioxalat und Bimolybdat sich durch Kondensation das komplexe Salz bilde. Da demnach die Bimolybdate die Grundlage dieser Verbindung sein mufsten, so wurde zunächst die Überführung eines reinen Bimolybdats bestimmt. Der analytischen Schwierigkeiten halber, die bei einer quantitativen Scheidung bestehen, konnte leider, wie in manchen späteren Fällen, nicht das Salz eines fixen Alkalis untersucht, sondern mufste das Ammoniumsalz gewählt werden, trotzdem bei der Neigung der Ammoniumsalze zu hydrolytischer Dissoziation dadurch neue Fehlerquellen in die Bestimmung gebracht wurde. Immerhin wurden so annähernd richtige Werte erhalten.

a) Ammoniumdimolybdat $(NH_4)_2O.2MO_3$.[1] Da das feste Salz nicht darstellbar ist, vielmehr beim Einengen unter Verdunsten von Ammoniak stets das paramolybdänsaure Ammon $3(NH_4)_2O.7MO_3 + 12H_2O$ auskrystallisiert, wurde eine Lösung $(NH_4)_2O.2MO_3$ dargestellt, indem zur Lösung einer gewogenen Menge des Parasalzes eine berechnete Menge Ammoniak zugesetzt wurde. Die Überführung ergab folgende Werte:

Lösung	Gewicht der Lösung	Gehalt vor der Elektrolyse		Gehalt nach der Elektrolyse		Veränderung durch die Elektrolyse
		MO_3	$(NH_4)_2O$	MO_3	$(NH_4)_2O$ [2] reduziert	
Kathode	49.97 g	0.963 g	0.1816 g	0.7674 g	0.1455 g	±0.1955 MO_3
Anode	53.35 g	1.022 g	0.1923 g	1.2175 g	0.2280 g	+0.0359 $(NH_4)_2O$
	103.32 g	1.985 g	0.3739 g	1.9849 g	0.3735 g	

Abgeschiedenes Silber im Silbervoltameter = 0.2768 g
Äquivalent 1 Mol. MO_3 . . . . = 0.3692 g MO_3
„ $^1/_2$ Mol. $(NH_4)_2O$ . . . . . . = 0.0666 g $(NH_4)_2O$.

---

[1] Analyse: Zur MO_3-Bestimmung: Abdampfen der Lösung im gewogenen Tiegel und vorsichtiges Verglühen. Zur $(NH_4)_2O$-Bestimmung: Destillation mit Natronlauge unter Auffangen in vorgelegte titrierte Schwefelsäure.

[2] Die Werte für das Kation sind nach Hittorf reduziert, indem die an der Kathode frei gemachte dem im Voltameter abgeschiedenen Silber äquivalente Ammoniummenge vom Gehalt der Kathodenlösung subtrahiert und zu dem der Anodenlösung addiert wurde.

Hieraus ergiebt sich die Überführung des Anions:

$$n = \frac{1955}{3692} = 0.530 \qquad n = \frac{359}{666} = 0.539.$$

Hieraus ergiebt sich, dafs in der That in der Lösung 1 Ag.-Aquivalent ist $^1/_2(NH_4)_2O$ und $1MO_3$, und dafs eine Wasserstoffabscheidung nicht stattfindet. Die Konstitution des Salzes ist demnach:

$$\begin{matrix} & & ONH_4 \\ MO_2 & \langle & \\ & & \rangle O \\ MO_2 & \langle & \\ & & ONH_4 \end{matrix}$$

entsprechend der Konstitution der Bichromate. Eine Auffassung entsprechend der Konstitution saurer Sulfate als

$$MO_2 \langle \begin{matrix} ONH_4 \\ OH \end{matrix}$$

ist mithin nicht statthaft.

b) Oxalmolybdänsäure $MO_3.C_2O_3 + 3aq$. Für diesen durch Absättigung einer Oxalsäurelösung mit Molybdänsäure erhaltenen Körper hatten die früheren Untersuchungen[1] die Konstitutionsformel

$$\begin{matrix} COO \\ | \\ COO \end{matrix} \rangle MO \langle \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + 2aq$$

wahrscheinlich gemacht, und es war angenommen worden, dafs bei der Bildung der Salze aus der freien Säure die Lösung einer Bindung eintrete und die Reaktion nach dem Schema

$$\begin{matrix} COO \\ | \\ COO \end{matrix} \rangle MO \langle \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + 2\overset{I}{R}OH = \begin{matrix} COO-MO_2OR + H_2O \\ | \\ COOR \end{matrix}$$

eintrete.

Die Bestimmung der Überführungszahlen dieser Verbindung hatte folgendes Ergebnis:

Lösung	Gewicht der Lösung	Gehalt vor der Elektrolyse		Gehalt nach der Elektrolyse		Veränderung durch die Elektrolyse
		MO_3	C_2O_3	MO_3	C_2O_3	
Kathode	54.28 g	0.2492 g	0.1246 g	0.2230 g	0.1120 g	$\pm 0.0262\ MO_3$
Anode	46.36 g	0.2126 g	0.1063 g	0.2388 g	0.1189 g	$\pm 0.0126\ C_2O_3$
	106.40 g	0.4618 g	0.2309 g	0.4618 g	0.2309 g	

[1] *Diese Zeitschr.* **4**, 362.

Abgeschiedenes Silber in Voltameter = 0.08246 (1 Atom Ag = $^1/_2$ Mol. C_2O_3 = $^1/_2$ Mol MO_3).

Äquivalent $^1/_2$ Mol. C_2O_3 = 0.0366 g C_2O_3.

„ $^1/_2$ Mol. MO_3 = 0.0532 g MO_3.

Hieraus ergiebt sich die Überführung des Anions

$$n = \frac{126}{216} = 0.47. \qquad n = \frac{262}{532} = 0.48.$$

Die Komplexität der Säure ist durch dieses Ergebnis unzweifelhaft dargethan, da Molybdänsäure und Oxalsäure stets zusammen wandern und spricht dies für die oben angenommene Konstitution, da die Säure, wie aus ihren Salzen hervorgeht, unzweifelhaft zweibasisch ist. Bestätigt wird dies auch durch die Bestimmung des molekularen Leitungsvermögens, die folgende Zahlen ergab:

v	μ_1	μ_2	
125	123.7	—	18°
250	147	150.3	
500	170.7	170	
1000	190.7	190.8	
2000	—	201	

Dieselben zeigen, dafs die Avidität der Oxalsäure in dieser komplexen Verbindung sehr abgeschwächt sind, und dafs durch den Eintritt des Molybdänsäureradikals eine Säure entstanden ist, die der Malonsäure in ihren physikalischen Eigenschaften nahe kommt. Die für letztere von Ostwald[1] gefundenen Werte des molekularen Leitungsvermögens zeigen unverkennbare Ähnlichkeit mit den oben verzeichneten.

Malonsäure (Ostwald)		Molybdänoxalsäure	
v	μ	v	μ
128	128.5	125	123.7
256	165.9	250	150.3
512	208.8	500	170.7
1024	253.2	1000	190.8
2048	294.5	2000	201

Während für die Malonsäure die Affinitätskonstante K = 0.158[2] sich berechnet, ergeben für die Molybdänoxalsäure die ersten

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 3, 272.

[2] Ostwald, *Zeitschr. phys. Chem.* 3, 272. Bethmannn (ebenda 5, 403) findet K = 0.171, Walden (*Zeitschr. phys. Chem.* 8, 448) dagen K = 0.163.

Werte[1] wenigstens nach der OSTWALD'schen Formel zur Berechnung der Affinitätsgröfse organischer Säuren annähernd **K = 0.14.**

Ist nun auch durch die oben angeführten Überführungszahlen die Komplexität der Säure scharf nachgewiesen, so sind die gefundenen Werte $n = 0.48$ (Anion) insofern zu beanstanden, als sich aus ihnen für das Kation Wasserstoff die relative Wanderungsgeschwindigkeit $n' = 0.52$ (Kation) ergeben würde. Alle anderen bisherigen Messungen in Säuren ergeben die Werte $n_{,,} = 0.681—0.898$,[2] so dafs dieser Wert — wenn auch bisher Bestimmungen an komplexen Säuren nicht veröffentlicht sind, und daher nicht zum Vergleich herangezogen werden können —, nicht statthaft erscheint. Derselbe gestaltet sich jedoch sofort anders, wenn man 1 Atom im Voltameter ausgeschiedenes Ag-Äquivalent setzt 1 Mol. C_2O_3 und 1 Mol. MO_3. Es würde dann $n = 0.24$ (Anion) $n' = 0.76$ (Kation). Die Annahme erscheint trotz der unzweifelhaften Zweibasizität der Säure wohl statthaft, wenn man bedenkt, dafs bei der angewandten Konzentration[3] die zweibasische Säure wahrscheinlich nicht ganz dissoziiert ist, sondern erst nach dem von OSTWALD[4] angegebenen ersten Schema für die Dissoziation zweibasischer organischer Säuren der Gleichung $H_2\overset{II}{R} = H\overset{II}{R} + H$; oder dafs bei der bekannten Neigung der Molybdänsäure komplexere Moleküle zu bilden, vielleicht eine Polymerisation zu

```
COO\      /OH
 |   >MO<
COO/      \
           O
COO\      /
 |   >MO<
COO/      \OH
```

[1] Bei der Annahme $\mu = 355$ geben die Werte für Verdünnungen von $v = 250$ an schon für $m > 0.5$ die bei zweibasischen Säuren zur Berechnung der Affinitätskonstante unbrauchbar sind (vergl. OSTWALD, *Zeitschr. phys. Chem.* **3**, 280 u. ff.).

[2] OSTWALD, *Lehrbuch der allgem. Chemie* **2**, 606.

[3] Gröfsere Verdünnung konnte bei den zu Gebote stehenden Apparaten sowohl hier wie bei den folgenden Versuchen der analytischen Schwierigkeiten halber nicht angewandt werden. Verf. behält sich derartige Messungen mit einer geeigneteren Versuchsanordnung vor.

[4] *Zeitschr. phys. Chem.* **3**, 280. Vergl. hierzu auch die wertvolle Arbeit von G. BREDIG, *Zeitschr. phys. Chem.* **13**, 191—288.

eingetreten ist. Hierüber werden erst weitere Bestimmungen bei verschiedenen Verdünnungen, für die leider bisher das Material noch nicht ausreichte, Aufklärung ergeben.

c) Salze $\overset{I}{R}_2O.\overset{VI}{Q}O_3.C_2O_3+x\,aq.$[1] Die Körper dieses Typus stellen sich als die Neutralsalze der obigen Säure dar. Leider war es nicht möglich, die Überführung des Kali- oder Natronsalzes der Molybdänsäure festzustellen, da die analytische Bestimmung der Molybdänsäure neben fixem Alkali in diesen Verbindungen mit so grofsen Schwierigkeiten verbunden ist, dafs die Resultate bei so geringen Mengen, wie sie bei den Überführungszahlen in Betracht kommen, zu fehlerhaft sind. Da bei Ammoniumsalzen diese Schwierigkeit fortfällt und hier mit Leichtigkeit neben einander Ammoniak durch Destillation und Filtration, Molybdänsäure durch Eindampfen und vorsichtiges Verglühen im gewogenen Porzellantiegel, und Oxalsäure durch Permanganattitration zu bestimmen ist, so wurde der Versuch gemacht, die Überführung bei diesem Körper festzustellen. Wenn sich nun auch hierbei die unzweifelhafte Komplexität der Verbindung zeigte, da bei zahlreichen Versuchen stets im konstanten Verhältnis der Formel Molybdänsäure und Oxalsäure zusammenwanderte, so bewirkte doch die bekannte Neigung der Ammoniumsalze[2] zur hydrolytischen Dissoziation so schwankende Werte für die Wanderungsgeschwindigkeit des Anions, dafs diese als wertlos

---

[1] $\overset{I}{R}=K.NH_4$, $\overset{VI}{Ch}=M.W.$

[2] Eine interessante Beobachtung wurde gemacht, als versucht wurde, zum Zwecke der Überführungsbestimmungen, ein Kaliumammoniumsalz der Oxalmolybdänsäure zu erhalten. Die Existenz eines derartigen Doppelsalzes erschien unzweifelhaft, da es ohne Schwierigkeit früher gelungen war, ein schön charakterisiertes Natriumammoniumsalz zu erhalten (*Diese Zeitschr.* **4**, 366). Als zur Darstellung in derselben Weise wie beim Ammoniumnatriumdoppelsalz verfahren wurde, krystallisierte jedoch nicht das entsprechende Salz aus, sondern es schieden sich zunächst Nadeln des reinen Ammoniumsalzes ab, dann krystallisierten Mischkrystalle des Ammonium- und Kaliumsalzes aus, von denen z. B. ein Anschufs die Zusammensetzung $(NH_4)_2O.5K_2O.6MO_3.6C_2O_3.6H_2O$ hatte. Verschiedene Wiederholungen des Versuches ergaben dasselbe negative Resultat. Dies Ergebnis ist eine Bestätigung des von J. W. Retgers (*Zeitschr. phys. Chem.* **15**, 529) ausgesprochenen Satzes: Dafs isomorphe Körper sich nicht chemisch verbinden können, auf Grund dessen er die Existenz von wirklichen Kaliumammoniumdoppelsalzen für unmöglich erklärt (ebenda S. 533—534).

bezeichnet werden müssen. Bei zahlreichen Versuchen wurden folgende Werte erhalten: $n = 0.450$, 0.480, 0.380, 0.336, 0.294 (Anion).

Bei der Analyse des diesen Molybdänoxalaten analogen Kaliumwolframoxalates $K_2O.WO_3.C_2O_3 + H_2O$ fielen die analytischen Schwierigkeiten jedoch weg[1] und wurden daher hierbei zuverlässigere Überführungszahlen gefunden.

Lösung	Gewicht der Lösung	Gehalt vor der Elektrolyse			Gehalt nach der Elektrolyse				Veränderung durch Elektrolyse
		C_2O_3	WO_3	K_2O	C_2O_3	WO_3	K_2O direkt	K_2O red.	
Kathode	51.22 g	0.0836	0.2757	0.1078	0.0651	0.2117	0.1442	0.0650	C_2O_3 : ±0.0185
Anode	49.03 g	0.0796	0.2625	0.1027	0.0981	0.3265	0.0663	0.1455	WO_3 : ±0.0640
	100.25 g	0.1632	0.5382	0.2105	0.1632	0.5382	0.2105	0.2105	K_2O : ±0.0428

Ausgeschiedenes Ag = 0.1815 äquiv. 0.0605 C_2O_3, 0.1955 WO_3, 0.0792 K_2O.
$^1/_2$ Mol. C_2O_3 $^1/_2$ Mol. WO_3 $^1/_2$ Mol. K_2O.

Überführungszahlen für das Anion: 1. aus C_2O_3 $n = \frac{185}{605} = 0.306$

2. aus WO_3 $n = \frac{640}{1955} = 0.327$

3. aus K_2O $n = \frac{428}{792} = 0.540$

Diese Resultate beweisen wiederum die Komplexität der Sänre, da die aus C_2O_3 und WO_3 berechneten Überführungszahlen gleich sind. Dagegen ist die aus K_2O berechnete Wanderungsgeschwindigkeit des Anions fast doppelt so grofs. Ob man diese Erscheinung darauf zurückführen darf, dafs bei der angewandten Konzentration der Lösung auch hier wie bei zweibasischen organischen Säuren[2] keine vollständige Dissoziation eingetreten ist, können erst weitere Versuche beweisen.

Die Bestimmung der molekularen Leitfähigkeit für die Kalisalze dieses Typus ergaben

[1] Analyse vergl. *Diese Zeitschr.* 4, 358.
[2] Vergl. oben.

v	$^1/_2(K_2O.MO_3.C_2O_3+H_2O)$	$^1/_2(K_2O.WO_3.C_2O_3+H_2O)$
250	107.09	104.2
500	112.8	110.7
1000	118.3	115.7
2000	128.1	120.2

Die starke Zunahme bei stärkerer Verdünnung spricht dafür, dafs, da nach der OSTWALD'schen Regel die Zunahme bei zweibasischen Säuren für v_{32}—v_{1024} nur circa 20—26 sein darf, bei gröfseren Konzentrationen keine vollständige Dissoziation eingetreten ist, was obigen Befund bei der Bestimmung der Überführung bestätigen würde. Neue Leitfähigkeitsbestimmungen im Anschlufs an die OSTWALD'schen Verdünnungen werden auch darüber Aufklärung bringen.

Die Konstitution der molybdänoxalsauren Salze dürfte nach diesen Ergebnissen zusammen mit den in der I. Mitteilung gewonnenen Resultaten sich etwas modifizieren, so dafs sie die Konfiguration

$$\begin{matrix} COO \\ | \\ COO \end{matrix} \!\!>\! MO \!<\!\! \begin{matrix} OR \\ \\ OR \end{matrix}$$

erhalten. Die der Wolframoxalate gestaltet sich natürlich entsprechend.

d) $(NH_4)_2O.2C_2O_3.2MO_3+3aq$. Bestimmung der Überführung:[1]

Lösung	Gewicht der Lösung	Gehalt vor der Elektrolyse		Gehalt nach der Elektrolyse		Veränderung durch die Elektrolyse
		C_2O_3	MO_3	C_2O_3	MO_3	
Kathode	53.17	0.4363	0.8726	0.4023	0.8045	$\pm 0.0340\ C_2O_3$
Anode	53.51	0.4369	0.8738	0.4709	0.9419	$\pm 0.0681\ MO_3$
	106.68	0.8732	1.7464	0.8732	1.7464	

Abgeschiedenes Ag = 0.2530 g. Äquivalent: 0.0844 C_2O_3, 0.1688 MO_3.
$^1/_2$ Mol. C_2O_3. $^1/_2$ Mol. MO_3.

[1] Auch hier mufste wegen hydrolytischer Dissoziation auf Bestimmung aus Ammoniak verzichtet werden.



Überführungszahlen für das Anion: 1. aus C_2O_3 $n = \frac{340}{844} = \mathbf{0.40}$.

2. aus MO_3 $n = \frac{681}{1688} = \mathbf{0.40}$.

Die Komplexität des Salzes ist durch diese Ergebnisse erwiesen; die Wanderungsgeschwindigkeit stimmt annähernd mit den ungenauen beim vorigen molybdänoxalsauren Salzen erhaltenen Werten überein. — Die Leitfähigkeitsbestimmung des entsprechenden Kalisalzes $K_2O.2MO_3.2C_2O_3 + 3H_2O$:

v	μ
250	240
500	284.3
1000	331.4
2000	367.7

Die abnorme Zunahme zeigt an, dafs hier ein saures Salz der Oxalmolybdänsäure vorliegt, wie auch in der ersten Mitteilung angenommen wurde. Die Konstitution der Körper ist demnach

$$\begin{array}{l}COO \\ | \\ COO\end{array}\!\!>MO\!<\!\!\begin{array}{l}OH \\ \\ OR\end{array} + H_2O.$$

e) $(NH_4)_2O.2MO_3.C_2O_3$. Bestimmung der Überführung:[1]

Lösung	Gewicht der Lösung	Gehalt vor der Elektrolyse		Gehalt nach der Elektrolyse		Veränderung durch die Elektrolyse
		C_2O_3	MO_3	C_2O_3	MO_3	
Kathode	53.02	0.2722	1.0888	0.2472	1.0121	$\pm 0.0250\,C_2O_3$
Anode	57.78	0.2955	1.1820	0.3205	1.2050	
	110.80	0.5677	2.2708	0.5677	2.2171[2]	

Ausgeschiedenes Ag = 0.2289. Äquivalent 0.0764 C_2O_3.
$^1/_2$ Mol. C_2O_3.

Überführungszahl für das Anion aus C_2O_3 $n = \frac{250}{764} = \mathbf{0.33}$.

---

[1] Ammoniak wegen hydrolytischer Spaltung nicht bestimmt.
[2] An MO_3-Verluste, daher Veränderung nicht bestimmbar.

Das Salz ist, wie schon in der I. Mitteilung hervorgehoben wurde, sehr zersetzlich, daher schied sich beim Lösen schon Molybdänsäure ab und die Überführung aus MO_3 konnte nicht berechnet werden. Immerhin dürfte es unzweifelhaft komplex sein. Die Zersetzlichkeit des Körpers findet auch in dem starken Anwachsen der Leitfähigkeit ihren Ausdruck, da ein saures Salz nicht vorliegen kann.

v	μ
250	139.8
500	154.2
1000	173.1
2000	197.8

Konstitution: $COO—MO_2—ONH_4$.
$|$
$COO—MO_2—ONH_4$.

f) $3(NH_4)_2O.V_2O_5.4C_2O_3+4H_2O$. Bestimmung der Überführung:

Versuch I.

Lösung	Gewicht der Lösung	Gehalt vor der Elektrolyse		Gehalt nach der Elektrolyse		Veränderung durch die Elektrolyse
		C_2O_3	V_2O_5	C_2O_3	V_2O_5	
Kathode	52.21	0.2276	0.1441	0.2129	0.1349	$\pm 0.0147\ C_2O_3$
Anode	49.33	0.2156	0.1365	0.2295	0.1454	$\pm 0.0092\ V_2O_5$
	101.54	0.4426	0.2806	0.4424	0.2803	

Ausgeschiedenes Ag=0.03011. Äquivalent 0.0400 C_2O_3, 0.0254 V_2O_5.
$^2/_3$ Mol. C_2O_3. $^1/_6$ Mol. V_2O_5.

Überführungszahlen für das Anion: 1. aus C_2O_3 $n=\frac{147}{400}=0.36$.

2. aus V_2O_5 $n=\frac{92}{254}=0.36$.

Versuch II.

Lösung	Gewicht der Lösung	Genalt vor der Elektrolyse		Gehalt nach der Elektrolyse		Veränderung durch die Elektrolyse
		C_2O_3	V_2O_5	C_2O_3	V_2O_5	
Kathode	47.30	0.2018	—	0.1850	—	$\pm 0.0168\, C_2O_3$
Anode	56.55	0.2412	—	0.2581	—	
	103.85	0.4430	—	0.4431	—	

Abgeschiedenes Ag = 0.0971. Äquivalent 0.0432 C_2O_3.

Überführungszahl des Anion aus C_2O_3 $n = \frac{168}{432} = 0.39$.

Hierdurch ist die Komplexität des Salzes scharf bewiesen. Die für das entsprechende Kalisalz $3K_2O.V_2O_5.4C_2O_3 + 6H_2O$ erhaltenen Leitfähigkeitszahlen:

v	μ
250	113.7
500	119.7
1000	123.5
2000	126.8

beweisen, dafs ein neutrales Salz vorliegt und demgemäfs dürfte die in der I. Mitteilung angenommene Konstitution:

$$RO—VO = (OOC—COOR)_2 + x\,aq$$

begründet sein.

Die bisher angeführten Resultate bilden eine Bestätigung der schon in der I. Mitteilung ausgesprochenen und in dieser Arbeit wiederholten Ansichten über die Entstehungsweise komplexer Säuren, dafs nämlich die Bildung derselben von den Affinitätsverhältnissen der Komponenten abhängig, der Salzbildung entspricht, indem der eine Teil dem anderen gegenüber die Rolle der Basis spielt, beide zusammen aber dann vermöge ihrer sauren Eigenschaften mit der durch diese Vereinigung noch nicht abgesättigten Avidität stärkeren Basen gegenüber als Säure fungieren.

Für Oxalsäure hat Ostwald[1] die Affinitätskonstante K = 10 berechnet, und er sowohl wie Bethmann[2] und Walden[3] haben ge-

[1] l. c.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* 5, 384.

[3] Ebenda 8, 433—503.

zeigt, dafs durch Eintritt anderer Elemente oder Radikale in das Molekül von Säuren je nach dem sauren oder basischen Charakter des Substituenten die Affinitätskonstante gröfser oder kleiner wird. Demgemäfs müfste durch die stark saure Gruppe MO_3 die Affinitätskonstante der Oxalsäure anwachsen, falls hierbei eine Art von Substitution, Addition oder, wie A. WERNER[1] in seiner neuesten Publikation „Über die Konstitution anorganischer Verbindungen" für komplexe Säuren annimmt, „Einlagerung" vorläge. Die Thatsache, dafs aus Oxalsäure (K = 10) eine Oxalmolybdänsäure (K = 0.14) wird, scheint zu beweisen, dafs durch die Molybdänsäure die Avidität der Oxalsäure zum gröfsten Teile abgesättigt wird, ein der Salzbildung vollständig entsprechender Vorgang, so dafs nur eine geringere unabgesättigte Aviditätsmenge dem vereinigten Komplex zur Bildung von Salzen mit starken Basen übrig bleibt.

2. Thonerde-, Chrom- und Eisenoxalate. Der Bestimmung der Überführungszahlen dieser Verbindungen stellten sich noch weit gröfsere Schwierigkeiten entgegen als bei den vorhergehenden Versuchen. Auch hier konnte der analyischen Schwierigkeiten halber nicht in sehr verdünnten Lösungen gearbeitet werden, ein Umstand, der schon KISTIAKOWSKI[2] verhinderte — der einzige Versuch, die Überführung derartiger komplexer Oxalate festzustellen, rührt von diesem Forscher her —, ein anderes Salz als das chromoxalsaure Silber zu untersuchen. Bei den angewandten Konzentrationen jedoch mufste es von vornherein mehr als zweifelhaft erscheinen, ob die Salze der zwei- und dreibasischen schwachen Säuren vollständig dissoziiert seien, entsprechend den schon oben zitierten Angaben OSTWALD's, eine Annahme, die sich auch bald bestätigte.

Ferner erwiesen sich diese Oxalate der Sespuioxyde der länger dauernden Einwirkung des elektrischen Stromes gegenüber, wie sie bei den Überführungsbestimmungen notwendig ist, nicht so beständig, wie die Molybdän- und Wolframoxalate. Es trat allmählich an der Anode eine Oxydation der Oxalsäure[3] zu Kohlensäure ein, es schied sich aufserdem bei den Aluminiumoxalaten Thonerde ab, bei den Chromoxalaten bildete sich ein Chromat, bei den Eisenoxalaten trat an der Kathode Reduktion des Eisenoxydes ein. Alle

[1] *Diese Zeitschr.* **9**, 415.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **6**, 104.

[3] Hierauf weist schon CLASSEN: *Quant. Analyse durch Elektrolyse* (S. 6) bei Eisen- und Thonerdeoxalaten hin.

diese Umstände machten genaue Analysen fast unmöglich, so dafs den folgenden Überführungszahlen kein zu grofser Wert beigelegt werden darf. Es sollen von sehr zahlreichen Versuchen aus diesen Gründen nur die leidlich stimmenden angeführt werden, die wenigstens die komplexe Natur der beschriebenen Körper aufser Frage stellen. Bessere Resultate wurden mit der Leitfähigkeitsbestimmung erzielt.

a) Verbindungen des Typus $\overset{III}{M}_2O_3.3C_2O_3$.[1] Die Überführungsbestimmung wurde in einer Lösung des Thonerdeoxalates auszuführen versucht, die 2.07 % der Verbindung gelöst enthielt; es entspricht dies einer Verdünnung von 1 g-Äquivalent auf 5.34 l. Die Lösung leitete so aufserordentlich schlecht, dafs der Strom nach $13^3/_4$stündigem Durchleiten im Silbervoltameter nur 0.3502 g Ag abgeschieden hatte, während sonst bei den anderen Körpern der Versuch mit demselben Strome schon nach 3—4 Stunden beendet war. Bei der Analyse zeigte sich, dafs sich bedeutende Oxalsäuremengen in Kohlensäure zersetzt und Thonerde abgeschieden hatten. Wurde in verdünnteren Lösungen gearbeitet, so trat, wie qualitative Versuche zeigten, eine sofortige noch stärkere Zersetzung der Oxalsäure ein. Demnach konnten mit der Thonerdeverbindung weder befriedigende Überführungs- noch Leitfähigkeitszahlen erhalten werden.

Auch die Chromverbindung eignete sich — obgleich sie dem elektrischen Strome gegenüber etwas beständiger ist, nicht zu Überführungsbestimmungen, da bei längerem Durchleiten auch hier Zersetzung der Oxalsäure eintrat. Bei schnellem Arbeiten konnten aber hier wenigstens zuverlässige Leitfähigkeitsbestimmungen ausgeführt werden, die für die Verbindung $Cr_2O_3.3C_2O_3$ folgende Resultate ergaben:

v	μ
250	81.4
500	82.2
1000	85.25
2000	88.9

Aus diesen Ergebnissen läfst sich kein endgültiger Schlufs ziehen, ob diese Körper als freie komplexe Säuren oder, wie im Anfang dieser Arbeit aus den Umsetzungen gefolgert ist, als das

[1] $\overset{III}{M}$ = Al.Cr. Die Eisenverbindung konnte der leichten Zersetzbarkeit halber natürlich nicht untersucht werden.

Chromoxyd- bezw. Thonerdesalz einer Chrom- bezw. Thonerdeoxalsäure anzusprechen sind. Die geringe Leitfähigkeit kann ebenso gut für die erste wie zweite Annahme sprechen, da einerseits die freie Chromoxalsäure als Säure mit voraussichtlich geringen Affinitätskoïffizienten nur schwach dissozieren dürfte und andererseits auch wohl ein Chromsalz einer so schwachen Säure nur niedrige Leitfähigkeit zeigen kann. Hierüber werden aber wohl noch weitere Bestimmungen Aufklärung bringen, die in Lösungen, welche die Komponenten im Verhältnisse $Cr_2O_3:6C_2O_3$ enthalten, ausgeführt werden, wobei sich wohl zeigen wird, ob die in festem Zustande nicht existenzfähige freie Säure $Cr\equiv(COO-COOH)_3$ wenigstens in Lösung vorhanden ist.

b) Verbindungen des Typus $3\overset{I}{R}_2O.\overset{III}{M}_2O_3.6C_2O_3$. Von dieser Verbindungsklasse wurde die Überführung der thonerdeoxalsauren und chromoxalsauren Kalis bestimmt, während das entsprechende Eisensalz aus den eben angeführten Gründen nicht untersucht werden konnte. Die Leitfähigkeit aller drei Salze wurde bestimmt.

Hierbei konnten Vergleiche angestellt werden, da KISTIAKOWSKI[1] die Überführung des entsprechenden chromoxalsauren Silbers für sehr verdünnte Lösungen und die Leitfähigkeit des Salzes $K_3Cr(C_2O_4)_3 + 3H_2O$ bestimmt hat.

$3K_2O.Al_2O_3.6C_2O_3 + 5H_2O$.[2]

Lösung	Gewicht der Lösungen	Gehalt vor der Elektrolyse C_2O_3	Gehalt nach der Elektrolyse C_2O_3	Veränderung durch die Elektrolyse
Kathode	50.42	0.5264	0.3780	$\pm 0.1483\ C_2O_3$
Anode	50.26	0.5181	0.6664	
	100.68	1.0445	1.0444	

Im Silbervoltameter abgeschiedenes Ag 0.4425. Äquivalent 0.2950 C_2O_3.
$1Ag = 1C_2O_3$.

Hieraus berechnet sich $n_{\text{Anion}} = \frac{1483}{2950} = 0.50$.

[1] l. c.

[2] Es konnten nur Oxalsäurebestimmungen durch Titration ausgeführt werden.

$3K_2O.Cr_2O_3.6C_2O_3 + 6H_2O$.

Lösung	Gewicht der Lösungen	Gehalt vor der Elektrolyse C_2O_3	Gehalt nach der Elektrolyse C_2O_3	Veränderung durch die Elektrolyse
Kathode	55.80	0.4955	0.3686	$\pm 0.1269\ Cr_2O_3$
Anode	54.75	0.4886	0.6155	
	100.55	0.9841	0.9841	

Im Silbervoltameter abgeschiedenes Ag 0.5951. Äquivalent 0.3902 C_2O_3.
$1 Ag = 1 C_2O_3$.

Hieraus berechnet sich $n_{\text{Anion}} = \frac{1269}{3902} = 0.33$.

Kistiakowski findet aus seinen Bestimmungen sehr verdünnter Silberchromoxalatlösungen die Überführung des Anions $Cr(C_2O_4)_3 = 0.58$. Hieraus geht hervor, dafs die obigen Werte, die der analytischen Schwierigkeiten halber aus konz. Lösungen gewonnen werden mufsten, zu niedrig, und dafs folglich dreibasische Salze in diesen Lösungen noch nicht ganz dissoziiert sind. Das Thonerdeoxalat scheint leichter zu dissoziieren als das Chromsalz.

Die Leitfähigkeitsbestimmung dieser Körper ergab folgende Werte:

v	$^1/_3(Al \equiv [OOC-COOK]_3 + 2^1/_2H_2O)$	$^1/_3(Cr \equiv [OOC-K]_3 + 3H_2O)$	$^1/_3(Fe \equiv [OOC-COOK]_3 + 3H_2O)$[1]
250	114.9	107.9	113.2
500	120.0	111.7	117.5
1000	125.4	118.8	120.1
2000	131.9	122.0	122.4

v	$Cr \equiv (OOC-COOK)_3 + 3H_2O$ (Kistiakowski[1])
263	109.4
502	114.0
1230	117.0
2440	119.7
13000	122.0

Diese Werte bestätigen die vollkommene Analogie der drei Salze und beweisen wiederum ihre Komplexität, da naturgemäfs das Leitungsvermögen ein viel gröfseres sein müfste, falls der

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **6**, 178.

alten Auffassung entsprechend Doppelsalze der Zusammensetzung $3K_2C_2O_4.\overset{III}{M}_2(C_2O_4)_3+x\,aq$ vorlägen.

Die für das chromoxalsaure Kali gefundenen Werte differieren wesentlich von den Zahlen KISTIAKOWSKI's. KISTIAKOWSKI berechnete jedoch aus der Wanderungsgeschwindigkeit $\mu\infty = 128$ und findet bei einer so starken Verdünnung wie 13000 l nur 122. Vorliegende Bestimmungen, die bei 2000 l schon 122 ergaben, scheinen dem berechneten Werte näher zu kommen.

Endlich sei hier noch auf die Farbenerscheinungen bei der Elektrolyse der Chromoxalate hingewiesen, die sowohl bei diesem Salze wie bei allen folgenden Versuchen beobachtet wurden. Wie die Lösungen auch ursprünglich gefärbt waren, bei der Elektrolyse trat alsbald an der Kathode intensive, stets zunehmende Grünfärbung, an der Anode Purpurrotfärbung auf; d. h. die Basizität der Lösung liefs die Farbe des Chromoxydes hervortreten, während die Rotfärbung eine Funktion der Acidität war.[1]

Sämtliche Versuche von den Verbindungstypen $2^1/_2\overset{I}{R}O.\overset{III}{M}_2O_3.5C_2O_3+x\,aq$ und $2\overset{I}{R}_2O.\overset{III}{M}_2O_3.4C_2O_3+x\,aq$ die Überführung oder Leitfähigkeit zu bestimmen, schlugen fehl, da die Körper sich in Lösung sehr schnell zersetzten und so in jeder Beziehung unbrauchbare Werte lieferten.

Dagegen waren beim Chrom und der Thonerde wenigstens die Körper $\overset{I}{R}_2O.\overset{III}{M}_2O_3.4C_2O_3+x\,aq$ ihrer Beständigkeit in Lösung halber zu den Versuchen sehr brauchbar. Die Resultate der Überführung waren aber auch hier der oben angeführten Gründe halber nicht sehr zuverlässig. Es mufste in konzentrierteren Lösungen gearbeitet werden, da die analytischen Schwierigkeiten sehr grofs waren; aber selbst dann waren die Versuche beim Chromsalze wenigstens erschwert, da hier in noch immer für Analysen recht verdünnten Lösungen Chromoxyd, chromsaures Kali und Oxalsäure genau zu trennen und zu bestimmen waren, so dafs auf die Anführung der Ergebnisse verzichtet werden mufs.

Für das Thonerdesalz $K_2O.Al_2O_3.4C_2O_3+7^1/_2$ wurden folgende Werte erhalten:

---

[1] Über die optischen Eigenschaften der Chromoxalate, besonders die Absorptionsspektra der Lösung, hat LAPRAIK (*Journ. pr. Chem.* 47, 305—342) interessante Versuche veröffentlicht.

Lösung	Gewicht der Lösungen	Gehalt vor der Elektrolyse C_2O_3	Gehalt nach der Elektrolyse C_2O_3	Veränderung durch die Elektrolyse
Kathode	51.23	0.3953	0.2385	± 0.1568 C_2O_3
Anode	51.30	0.3918	0.5485	
	102.53	0.7871	0.7870	

Im Silbervoltameter ausgeschiedenes Ag = 0.3031. Äquivalent 0.4040 C_2O_3.
1 Ag = C_2O_3.

Hieraus berechnet sich $n = \frac{1568}{4040} = \mathbf{0.39}$.
Anion.

Die Leitfähigkeitsbestimmung der Chrom- und Thonerdeverbindung — die Eisenverbindung konnte ihrer oben schon erwähnten Zersetzlichkeit halber nicht untersucht werden — ergaben die Werte:

v	$\frac{1}{2}(K_2O.Al_2O_3.4C_2O_3 + 7\frac{1}{2}H_2O)$	$\frac{1}{2}(K_2O.Cr_2O_3.4C_2O_3 + 10H_2O)$
250	61.1	75.9
500	69.25	78.6
1000	72.52	80.6
2000	75.24	82.8

Aus den niedrigen Leitfähigkeitswerten dieser Salze lassen sich unzweifelhafte Schlüsse auf ihre Konstitution ziehen. Dafs die Salze komplex sind, erscheint darnach unzweifelhaft, denn als Doppelsalze von der Konstitution $K_2C_2O_4.\overset{III}{M}_2(C_2O_4)_3$ des sehr stark leitenden oxalsauren Kalis[1] müfsten sie weit höhere Werte ergeben. Wie schon oben ausgeführt, sind für diese Körper nur zwei Konstitutionsformeln möglich:

```
        I.                          II.
    ,COO—COOH               COO\  III
 III/                        |   >M—COOK
 M —COO—COOK                COO/
    \OH
```

von denen I. das saure Salz einer zweibasischen Säure darstellt, während II. das neutrale einer einbasischen Säure ist. Nun sind

[1] Kohlrausch (*Wied. Ann.* **6**, 1) giebt für $K_2C_2O_4$ an:

v	μ
1.33	127.9
2	137.6
4	149.2.

alle sauren Salze zweibasischer Säuren schon in konzentrierteren Lösungen, als sie hier angewendet wurden, sehr stark dissoziiert, und haben demgemäſs sehr groſse, mit steigender Verdünnung schnell anwachsende Leitfähigkeitswerte,[1] so daſs hier wohl unzweifelhaft keine sauren, sondern neutrale Salze vorliegen. — Wenn nun auch die vorliegenden Versuche nicht im Anschluſs an die OSTWALD'schen Verdünnungen ausgeführt[2] sind, so daſs sich die Basizität nicht direkt nach der OSTWALD'schen Regel bestimmen läſst, so sei doch folgende Nebeneinanderstellung gestattet.

No.	Salz	μ_{250}	μ_{2000}	$\mu_{2000}-\mu_{250}$
1	$Al\equiv(COO-COOK)_3+6H_2O$	114.9	131.9	17.0
2	$\begin{matrix}COO \\ \vert \\ COO\end{matrix}>MO<\begin{matrix}OK \\ OK\end{matrix}+H_2O$	104.2	120.2	16.0
3	$\begin{matrix}COO \\ \vert \\ COO\end{matrix}>Al-COO-COOK+7^1/_2H_2O$	68.1	75.2	7.1
4	$\begin{matrix}COO \\ \vert \\ COO\end{matrix}>Cr-COO-COOK+10H_2O$	75.9	82.8	6.9
5	$\begin{matrix}COO \\ \vert \\ COO\end{matrix}>MO<\begin{matrix}OK \\ OH\end{matrix}+H_2O$	240.0	367.7	127.7

No. 1 ist unzweifelhaft ein dreibasisches Salz, No. 2 ein neutrales zweibasisches, No. 5 ein saures Salz. Angesichts dieser Werte darf man wohl die vorliegenden Körper als neutrale einbasische Salze ansprechen und ihnen die Konstitution

$$\begin{matrix}COO \\ \vert \\ COO\end{matrix}>\overset{III}{M}-COO-CO\overset{I}{OR},$$

entgegen den Ansichten von E. A. WERNER,[3] zuschreiben. Diese Auffassung ist auch für die Betrachtungsweise der Verbindungen $2\overset{I}{R}_2O.\overset{III}{M}_2O_3.4C_2O_3$ sowohl, wie auch der merkwürdigen Erscheinungen beim Übergang dieser beiden Körperklassen in einander von groſser Bedeutung.

[1] Vergl. OSTWALD, *Lehrbuch d. allgem. Chemie* 2, 723—772.
[2] Diese Versuche sind in Angriff genommen.
[3] l. c.



Für die Körper von der Zusammensetzung $2\overset{I}{R}_2O.\overset{III}{Cr}_2O_3.4C_2O_3$ hatte sich naturgemäfs die Konstitution $\overset{III}{M}\begin{smallmatrix}\diagup OH\\ =(OOC-COOR)_2\end{smallmatrix}$ ergeben. Hätten die Verbindungen $R_2O.M_2O_3.4C_2O_3$ die obige Konstitutionsformel I, also die saurer zweibasischer Salze gehabt, so wären diese Verbindungen direkt als die entsprechenden neutralen Salze aufzufassen gewesen. Dies hätte einer Reaktion zwar entsprochen, nämlich der direkten Bildung der Verbindungen $2\overset{I}{R}_2O.\overset{III}{M}_2O_3.4C_2O_3$ aus $R_2O.M_2O.4C_2O_3$ durch Zusatz von Alkali, z. B. der schon von E. A. Werner ausgeführten Darstellung des grünen chromoxalsauren Kalis aus dem roten.[1] Alle übrigen Beobachtungen würden aber mit dieser Auffassung nicht übereinstimmen. 1. Die Verbindung $2\overset{I}{R}_2O.C_2O_3.4C_2O_3$ sind aufserordentlich unbeständige Körper, die sich in Lösung so schnell zersetzen, dafs sogar keine Leitfähigkeitsbestimmungen derselben möglich sind, während die Verbindungen $R_2O.\overset{III}{M}_2O_3.4C_2O_3$ sehr beständig sind. 2. Die Verbindungen $R_2O.\overset{III}{M}_2O_3.4C_2O_3$ können nicht direkt durch Einwirkung von Mineralsäuren aus den Verbindungen $2R_2O.\overset{III}{M}_2O_3.4C_2O_3$ erhalten werden. Beim Zusatz von HCl zu einer Lösung von $2K_2O.Cr_2O_3.4C_2O_3+H_2O$ z. B. blieb die Lösung grün,[2] gab beim Eindampfen einen grünen, nicht krystallisierenden Syrup, der erst bei längerem Stehen auf einmal unter Farbenänderung in Rot leicht flüssig wurde und dann das schön krystallinische Salz $K_2O.Cr_2O_3.4C_2O_3+10aq$ ausschied. Ein ähnliches Verhalten trat ein, wenn versucht wurde, das rote Salz aus den Komponenten $Cr_2O_3.3C_2O_3+K_2O.C_2O_3$ durch Eindampfen zu erhalten. 3. Wird eine Lösung der Chromoxalate $R_2O.Cr_2O_3.4C_2O_3$, die eine purpurrote Farbe hat, erhitzt, so nimmt sie eine tief grünrote Farbe an, die beim Erkalten bleibt. Beim Einengen wird aus einer solchen Lösung nicht direkt das Salz zurückerhalten, sondern dasselbe bildet sich erst wieder unter den obigen Erscheinungen.

Alle diese Thatsachen erklären sich nun leicht und ungezwungen, nachdem für das rote Chromoxalat[3] die Konstitution

---

[1] Vergl. S. 198.

[2] Vergl. S. 209.

[3] Die weitere Beweisführung ist der Bequemlichkeit halber für die Chromoxalate durchgeführt; dasselbe gilt natürlich auch für die Thonerdeoxalate.

$$\begin{matrix} COO \\ | \\ COO \end{matrix}\!\!>\!Cr-COO-COOK+10aq$$ als neutrales Salz einer vorläufig noch hypothetischen einbasischen Säure nachgewiesen ist.

Durch Zusatz von 1 Molekül Ätzkali tritt naturgemäfs gleichsam eine Verseifung, eine Aufspaltung der einen Bindung der doppelt gebundenen Oxalsäuregruppe ein und es entsteht nunmehr $Cr\!\!<\!\!\begin{matrix} OH \\ (COO-COOK)_2 \end{matrix}$, das neutrale Salz einer zweibasischen Säure. Wird dieses mit 1 Mol. Salzsäure behandelt, so wird sich das saure Salz der zweibasischen Säure bilden: $Cr\!\!\begin{matrix} \diagup HO \\ -COO-COOH \\ \diagdown COO-COOK \end{matrix}$, das offenbar eine nicht krystallisierende Verbindung ist und beim Stehen in seiner konz. Lösung allmählich unter Wasseraustritt in das neutrale Salz der einbasischen Säure übergeht:

$$Cr\!\!\begin{matrix} \diagup OH \\ -COO-COOH \\ \diagdown COO-COOK \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} COO \\ | \\ COO \end{matrix}\!\!>\!Cr-COOK,$$

daher der plötzliche Übergang des nicht krystallisierenden Syrups in eine leicht flüssig krystallisierende Lösung.

Ähnlich wie Alkali wirkt Wasser in der Siedehitze „verseifend" auf das rote Salz. Aus dem neutralen einbasischen Salz wird in der Lösung durch Wasseraufnahme das saure zweibasische, wie schon die Farbenänderung zeigt, und dies verwandelt sich erst unter Eintritt der obigen Erscheinungen zurück.

Auch bei langsamem Erhitzen der trockenen Salze geht ein Teil des Krystallwassers in Konstitutionswasser über, das dann erst bei sehr hoher Temperatur unter Zersetzung der ganzen Verbindung entweicht. Das rote Chromoxalat hatte bei Konstitutionswasserbestimmungen bei 120° eine grüne Farbe angenommen und zeigte dabei, wie oben angeführt, noch einen Wassergehalt von 2 Mol. auf die Molekularformel berechnet. Es hatte auch hier bei der hohen Temperatur das Wasser chemisch eingewirkt und den Übergang von

$$\begin{matrix} COO \\ | \\ COO \end{matrix}\!\!>\!Cr-COO-COOR \text{ in } Cr\!\!\begin{matrix} \diagup OH \\ -COO-COOH \\ \diagdown COO-COOR \end{matrix}$$

bewirkt. Dasselbe trat natürlich bei den entsprechenden Thonerdeoxalaten ein; daher auch dort die auf die zweite Konstitutions-

formel stimmenden Werte der Wasserbestimmungen, Ähnliche Beobachtungen hat RECOURA bei seinen Chromsulfaten gemacht.

Es sei hier zum Schlufs noch auf das analoge, schon vielfach untersuchte Verhalten anderer Chromoxydsalze hingewiesen, bei denen man schon wiederholt derartige Übergänge auf verschiedene Hydratation des Oxyds zurückführen wollte, ohne dafs ein scharfer Konstitutionsbeweis bisher geglückt wäre, da das Verhalten dieser Körper, bei denen vielfache noch nicht festgestellte Übergänge von „komplexen Salzen“ in „Doppelsalze“ und umgekehrt vorkommen, in Lösungen die Anwendung der physikalichen Untersuchungsmethoden wesentlich kompliziert.[1] RECOURA hat in seinen schon wiederholt citierten interessanten Untersuchungen[2] unter anderem nachgewiesen, dafs beim Erhitzen einer Lösung von violettem Chromsulfat auf 100° unter Abspaltung von 1 Molekül Schwefelsäure aus 2 Moleküle violettem Sulfat sich ein grünes Sulfat bildet nach der Gleichung

$$2Cr_2\equiv(SO_4)_3 + H_2O = \begin{array}{l} Cr_2\equiv(SO_4)_2 \\ \quad >O>SO_4 \\ Cr_2\equiv(SO_4)_2 \end{array} + H_2SO_4 .$$

Dieses Sulfat hält er für das schwefelsaure Salz eines komplexen Radikals

$$\begin{array}{l} Cr_2\equiv(SO_4)_2 \\ \quad >O\begin{array}{l} OH \\ OH \end{array} \\ Cr_2\equiv(SO_4)_2 \end{array}$$

. Der durch obige Gleichung charakterisierte Vorgang entspricht ganz den bei den Chromoxalaten gemachten Beobachtungen.

Noch wesentlich einleuchtender tritt die Analogie bei den Chromalaunen hervor. Der Übergang des violetten Chromalauns beim Erhitzen seiner Lösung in grünen Alaun ist eine altbekannte Erscheinung. Dem in der violetten Lösung enthaltenen Körper würde den Chromoxalaten analog eine Konstitution eines neutralen einbasischen Salzes $SO_2\langle\begin{smallmatrix} O \\ O \end{smallmatrix}\rangle OSO_2OK$ der grünen Verbindung die des sauren zwei-

[1] Für die Zusammenstellung der einschlägigen, sehr umfangreichen Litteratur vergl. KURNAKOW: Über den Einflufs der Hydratation auf die Löslichkeit. *Diese Zeitschr.* **8**, 109.

[2] *Ann. chim. phys.* [7] 4, 1—34.

basischen Salzes $Cr\begin{cases}-OH\\ -O-SO_2OH\\ -O-SO_2OK\end{cases}$ zukommen.[1] Der Übergang wäre hier ebenso wie bei den Oxalaten durch den verseifenden Einflufs des Wassers bei höherer Temperatur zu erklären. Die schnellere Rückverwandlung von Form II zu Form I beim Abkühlen — bei den Oxalaten tritt sie erst nach wochenlangem Stehen ein — entspricht der grofsen Neigung der Schwefelsäure zu Kondensationen. Diese Annahme hat nun ganz neuerdings durch sehr interessante Versuche von VIRGILIO MONTI[2] eine wesentliche Stütze erfahren. Verfasser untersuchte das physikalische Verhalten der verschiedenfarbigen Alaunlösungen, und konnte zwar bei den meisten Konstanten — Brechungsindex, Ausdehnungskoëffizienten, Gefrierpunkt — der Kleinheit der Differenzen halber keine sicheren Verschiedenheiten feststellen, erhielt aber bei der Bestimmung der äquivalenten Leitfähigkeit sehr befriedigende Resultate, da die grüne Lösung stets sehr bedeutend stärker leitete als die violette und bei der Rückverwandlung in die letztere ihre starke Leitfähigkeit einbüfste. Dies entspricht ganz obiger Annahme: auf der einen Seite das zweibasische saure, auf der anderen das einbasische neutrale Salz.[3]

---

[1] Es ist hier auf das analoge Verhalten der Chromoxalate und der Alaune hingewiesen, ohne dafs deshalb verkannt ist, dafs es nach den bisherigen Forschungen noch nicht angängig ist, die Alaune als komplexe Verbindungen zu betrachten. Hierüber können erst systematische Bestimmungen der Leitfähigkeit und Überführung die Entscheidung bringen. Immerhin möge erwähnt werden, dafs trotz einiger Leitfähigkeitsbestimmungen KISTIAKOWSKI's (*Zeitschr. Phys. Chem.*, 6, 103), die für den Thonerdekalialaun die Konstitution eines Doppelsalzes ergaben, C. W. BLOMSTRAND dieser Verbindung die Konstitution $SO_2<^{O}_{O}>Al-OSO_2-OK$ zuschreibt (*Diese Zeitschr.* 1, 19) — ganz entsprechend der oben für den violetten Chromalaun angenommenen Formel —, die er mit dem Verhalten als Doppelsalze vereinbar hält. HORSTMANN (GRAHAM-OTTO), 5. Aufl. [2] 1, 315 giebt dem Alaun unter Zugrundelegung eines vierwertigen Aluminiums eine ähnliche Konstitution:

$$\begin{array}{c} O-SO_2-O \\ | \qquad\quad | \\ KO-SO_2-O-Al\text{———}Al-O-SO_2-OK \\ | \qquad\quad | \\ O-SO_2-O \end{array}$$

[2] *Atti della R. Academia de Scienze di Torino* 1894, 704.

[3] Ähnliche Beziehungen, wie sie hier für das Chromsulfat entwickelt sind, scheinen zwischen den beiden isomeren Chromchloriden zu bestehen. Die Litteratur über diesen Gegenstand ist sehr umfassend, doch scheint vor allem eine neuere Arbeit von PICCINI (*Diese Zeitschr.* 8, 115—120) dafür zu

Nachdem in den vorliegenden Versuchen nachgewiesen ist, dafs die Bildung komplexer Verbindungen und weiterhin die Mannigfaltigkeit und Beständigkeit der entstehenden Verbindungen eine Funktion der Affinität der Komponenten ist, wird nunmehr zu untersuchen sein, ob ähnliche Beziehungen, wie sie hier für die analogen Oxyde verwandter Elemente nachgewiesen sind, auch bei den verschiedenen Oxydationsstufen desselben Elementes bestehen. Versuche mit Antimonsäure, antimoniger Säure, Arsensäure, arseniger Säure sind im Gange.[1]

Ferner sind auch bereits analoge Versuche mit anderen organischen Säuren, zunächst der Weinsäure in Angriff genommen, die bei der Einwirkung von Metallsäuren, wie Wolfram- und Molybdänsäure, schon zur Auffindung einer Reihe neuer, wenn auch weniger gut charakterisierter Körper, als die entsprechenden Oxalate es sind, geführt haben.

Es ist dem Verfasser eine angenehme Pflicht, Herrn Dr. Victor Kaufmann auch an dieser Stelle für seine thätige Hilfe bei der analytischen Ausarbeitung der vorliegenden Versuche seinen besten Dank zu sagen.

sprechen, dafs das grüne Chlorid als das Chlorhydrat einer chlorierten Base $Cr \begin{cases} OHHCl \\ OHHCl \\ Cl \end{cases}$ betrachtet werden kann, dafs beim Erhitzen unter Wasseraustritt in das eigentliche Chlorid $CrCl_3$ übergeht. Schon Peligot (*Journ. pr. Chem.*, 37, 475) fafste das grüne Chromchlorid in ähnlicher Weise auf, indem er meinte, dafs es in Lösung sich in Oxydchlorid und Salzsäure $CrOCl$, HCl zersetzt. Vergl. auch hierzu Werner, „Die Konstitution anorganischer Verbindungen“ (*Diese Zeitschr.* 3, 292), der von seiner Konstitutionstheorie ausgehend, zu ähnlichen Folgerungen kommt.

[1] Mit der Bearbeitung dieses Themas ist Herr cand. phil. K. Bierbrauer beschäftigt.

Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium, Berlin N, 15. Oktober 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Oktober 1895.

Jodometrische Bestimmung der selenigen Säure und der Selensäure.

Von

F. A. GOOCH und A. W. PEIRCE.[1]

In einer früheren Mitteilung aus unserem Laboratorium[2] wurde gezeigt, daſs ein einfaches Behandeln von seleniger Säure mit angesäuerter Jodkaliumlösung, wie MUTHMANN und SCHÄFER vorschlagen,[3] nicht genügt, um diejenige Menge Jod frei zu machen, welche der Annahme entsprechen würde, daſs alles Selen der selenigen Säure zu freiem Selen reduziert wird. Andererseits fanden wir, daſs eine quantitative Abgabe von Jod erfolgt, wenn die Lösung unter bestimmten Bedingungen destilliert wird. Doch bleibt hierbei ein kleiner Teil des Jod im Rückstande, und es wird daher eine doppelte Jodbestimmung im Destillat und im Rückstande notwendig. Obgleich die Methode gute analytische Resultate giebt und durchaus nicht schwer auszuführen ist, so würde es doch bedeutend bequemer und vorteilhafter sein, wenn die ganze Jodmenge auf einmal im Rückstand bestimmt werden könnte. Wir haben daher versucht, für den vorliegenden Fall ein Prinzip in Anwendung zu bringen, welches in unserem Laboratorium bezüglich einer anderen Methode, der Bestimmung von Chloraten,[4] ausgearbeitet wurde.

---

[1] Ins Deutsche übertragen von EDMUND THIELE, München.
[2] GOOCH und REYNOLDS, *Diese Zeitschr.* **10**, 248.
[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1008.
[4] GOOCH und SMITH, *Amer. Journ. Sc.* [*Sill.*] **42**, 220.

Wenn man eine Lösung von Arsensäure mit Jodkalium und Schwefelsäure unter bestimmten Bedingungen erhitzt, so wird die Arsensäure unter Freiwerden von Jod zu arseniger Säure reduziert.[1] Ist die Arsensäure im Überschufs, so wird alles Jod frei und die Menge des Jod läfst sich aus der Menge der gebildeten arsenigen Säure bestimmen, indem die alkalisch gemachte Lösung mit Normaljodlösung titriert wird. Die verbrauchte Menge Jod entspricht genau dem durch den Reduktionsprozefs frei gewordenen Jod. Wenn nun aber zugleich eine andere, leichter als die Arsensäure reduzierbare Substanz zugegen ist, so wird diese natürlich an der Reduktion durch die Jodwasserstoffsäure teilnehmen, und es wird entsprechend weniger arsenige Säure gebildet werden. Wird z. B. eine Lösung, welche ein Chlorat, Arsensäure, Jodkalium und Schwefelsäure enthält, unter bestimmten Bedingungen erhitzt, so kann man nach Titration der gebildeten arsenigen Säure und aus dem bekannten Gehalt an Jodkalium berechnen, wie viel Chlorat die Mischung enthielt. Wir glaubten nun, was auch durch die nachfolgenden Bestimmungen bestätigt wurde, dafs sich selenige Säure unter denselben Verhältnissen ebenso verhalten würde.

Reines Selendioxyd erhielten wir durch Oxydation von reinem Selen mit starker Salpetersäure, Abdampfen der Lösung, Lösen des Rückstandes in Wasser, Versetzen mit Ätzbaryt, bis kein Niederschlag mehr erfolgte, Abfiltrieren, Eindampfen der Lösung und wiederholte Sublimation des Rückstandes im Sauerstoffstrom, bis das Sublimat rein weifs war. Von dem so erhaltenen Selendioxyd wurde eine Normallösung dargestellt, von welcher für die Versuche einzelne Portionen abgemessen und gewogen wurden. Zu jeder abgewogenen Portion wurde in einem Erlenmeyerkolben von 300 ccm Inhalt eine abgewogene Menge von Jodkalium (etwas mehr als die theoretisch erforderliche Menge) in einer entsprechend konz. Lösung, deren Reduktionsvermögen gegen Arsensäure unter den Versuchsbedingungen bekannt war, hinzugefügt. Schliefslich wurde noch eine Lösung, die ungefähr 2 g saures arsensaures Kalium enthielt, und 20 ccm halbverdünnter Schwefelsäure zugesetzt.

Um einem mechanischen Verlust vorzubeugen, liefs man eine kurz abgeschnittene Trockenröhre mit dem weiten Ende in den Hals

[1] Gooch und Browning, *Diese Zeitschr.* 4, 178; 398 R.

der Flasche hereinhängen, und versah die Lösung zum Zwecke ruhigen Kochens mit einigen Siedesteinchen. Die Lösung blieb solange im Kochen, bis das ursprüngliche Volum von ungefähr 100 ccm auf 35 ccm verringert war. Diese Konzentration war erforderlich, wenn die Reaktion vollständig verlaufen sollte. Die zurückbleibende Lösung wurde gekühlt, mit Ätzkali fast neutralisiert und so viel konz. Kaliumbikarbonatlösung hinzugefügt, dafs 20 ccm dieser Lösung mehr vorhanden waren, als wie zur vollständigen Neutralisation verbraucht wurden. Nach dem Versetzen mit Stärkelösung wurde mit Normaljodlösung titriert. Die erforderliche Menge Jod entsprach der arsenigen Säure, also der Menge Jod, welche durch die Arsensäure frei gemacht war, und die Differenz zwischen diesem und dem ursprünglich in Form von Jodkalium vorhandenen Jod ergiebt den Betrag an Jod, welcher von der selenigen Säure frei gemacht wurde.

Se = 79.1, O = 16.

Ursprüngliches Volum	Schliefsliches Volum	Angew. halbverdünnte H_2SO_4	Saures arsensaures Kalium	Jodkalium	Angewandtes SeO_2	Gefundenes SeO_2	Fehler
ccm	ccm	ccm	g	g	g	g	
100	35	20	2	1.3277	0.1280	0.1275	−0.0005
100	35	20	2	1.0429	0.0998	0.0994	−0.0004
100	35	20	2	1.0887	0.1024	0.1028	+0.0004
100	35	20	2	1.0405	0.1036	0.1028	−0.0008
100	35	20	2	1.0721	0.1030	0.1029	−0.0001
100	35	20	2	0.9958	0.1273	0.1272	−0.0001
125	35	20	2	2.0828	0.1997	0.2000	+0.0003
125	35	20	2	2.2272	0.2110	0.2113	+0.0003
125	35	20	2	2.1535	0.2067	0.2069	+0.0002
150	40	20	2	2.6554	0.2560	0.2549	−0.0011
175	35	20	2	3.2428	0.3110	0.3118	+0.0008
175	35	20	2	3.2428	0.3085	0.3083	−0.0002

Die Reduktion der selenigen Säure scheint also nach dieser Methode quantitativ zu verlaufen.

Bei der Behandlung der Selensäure in gleicher Weise ergab es sich, dafs die Arsensäure auf das Jodid schon einwirkt, bevor die Selensäure vollständig reduziert war. Es mufs also, wenn man die

Jodidmethode auch hier anwenden will, die Selensäure zuerst in selenige Säure übergeführt werden. Am einfachsten wäre die Selensäure durch Kochen mit Salzsäure von bestimmtem Gehalt zu reduzieren,[1] doch ist hier die Gegenwart von Salzsäure ausgeschlossen, da dann bei dem folgenden langen Kochen der Lösung Arsenchlorür verdampfen würde. In einer letzthin veröffentlichten Arbeit[2] aus unserem Laboratorium wurde nachgewiesen, dafs Selensäure leicht und vollständig durch Kaliumbromid und Schwefelsäure unter bestimmten Bedingungen reduziert werden kann. Da nun Arsentribromid unter den eingehaltenen Bedingungen nicht flüchtig ist, so versuchten wir die jodometrische Bestimmung der Arsensäure in der Weise auszuführen, dafs dieselbe zunächst durch den Bromidprozefs in selenige Säure übergeführt und diese durch Behandlung mit Arsensäure und Jodkalium in der oben beschriebenen Weise vollständig reduziert wird.

Eine Normallösung von Selensäure stellten wir dar, indem wir eine gewogene Menge von reinem Selendioxyd in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat behandelten, bis die rote Farbe sichtbar blieb. Das ausgefällte Manganoxyd wurde mit Oxalsäure gelöst, und wieder etwas Permanganat hinzugefügt, bis eine schwach rötliche Färbung mindestens eine halbe Stunde sichtbar blieb. Die ganze Flüssigkeit wurde dann auf das gewünschte Volum verdünnt. Abgemessene Portionen dieser Lösung wurden im Erlenmeierkolben mit 1 g Kaliumbromid und 20 ccm halbverdünnter Schwefelsäure versetzt, so dafs die Flüssigkeit nun ein Volum von 60—100 ccm hatte, und gekocht, bis die klar gewordene, farblose Lösung sich wieder zu färben begann. Dieser Punkt ist sehr leicht zu erkennen, und man mufs genau so lange erhitzen, da man sonst nicht mit Sicherheit auf die Vollständigkeit der Reaktion schliefsen kann. Die neue Färbung tritt ein ungefähr, wenn das Volum sich auf 35 ccm verringert hat. Die Lösung wird dann gekühlt und in der oben beschriebenen Weise die selenige Säure reduziert. Beim Neutralisieren nach dem letzten Erhitzen erfolgt meistens eine Ausfällung von Mangankarbonat, doch hindert dies die nachfolgende Titration in keiner Weise.

Die nachstehende Tabelle enthält die nach dieser kombinierten Methode ausgeführten Bestimmungen:

---

[1] *Diese Zeitschr.* **10**, 253.

[2] Ebenda **10**, 256.

Angew. SeO_2 als H_2SeO_4 g	Angew. KJ bei d. zweiten Reduktion g	Gefundenes SeO_2 g	Fehler
0.0378	0.6306	0.0380	+0.0002
0.0378	0.5643	0.0374	−0.0004
0.0516	0.7136	0.0517	+0.0001
0.0503	0.7302	0.0508	+0.0005
0.0541	0.6671	0.0544	+0.0003
0.1007	1.3277	0.1011	+0.0004
0.1008	1.3277	0.1011	+0.0003
0.1007	1.2082	0.1005	−0.0002
0.1007	1.1684	0.1016	+0.0009
0.1007	1.0522	0.0999	−0.0008
0.1009	1.2679	0.1005	−0.0004
0.1031	1.1119	0.1032	+0.0001
0.1870	1.8720	0.1879	+0.0009
0.2014	1.9915	0.2020	+0.0006
0.2016	2.0745	0.2025	+0.0009
0.2059	1.8687	0.2064	+0.0005

Es läſst sich also offenbar Selensäure jodometrisch mit Genauigkeit bestimmen, wenn man dieselbe zunächst nach der Bromidmethode in selenige Säure überführt, diese mit Jodkalium und Arsensäure reduziert, und die gebildete arsenige Säure jodometrisch bestimmt.

The Kent Chemical Laboratory of Yale College, New Haven U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Oktober 1895.

Über einige Metallsalze mit organischen Basen.

Von

Fritz Reizenstein.

II. Teil.

Mit 2 Figuren im Text.

In einer früheren Abhandlung[1] beschrieb ich einige Kobalt-, Nickel-, Pyridin-, bezw. Chinolinverbindungen, denen hier noch einige neue anzureihen sind.

Tetrapyridinnickelchlorür.

14.7 g feingepulvertes wasserhaltiges Nickelchlorür wurde längere Zeit auf 145° erhitzt, mit Pyridin im Überschufs versetzt und gekocht. Die blaugrüne Masse wurde abgesaugt, mit absolutem Alkohol und Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet (Rohproduktausbeute 24 g, theoretische Ausbeute 27.6 g). Aus Pyridin umkrystallisiert stellt das Produkt hellblaue Nadeln vor.

Die mit einer Probe vorgenommene Chlorbestimmung wies auf Tetrapyridinnickelchlorür.

0.4308 g Substanz gaben 0.2759 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet auf $NiCl_2$.4Pyr.
Cl 15.84%	15.95%

Die wässerige Lösung giebt mit Ferrocyankalium einen grünlichen, mit Ferricyankalium einen gelblichen Niederschlag. Quecksilberchlorid erzeugt einen weifsen krystallinischen Niederschlag. Natriumplatinchlorid liefert beim schwachen Erwärmen und Reiben mit dem Glasstab eine krystallinische gelbe Fällung. Cyankalium giebt einen weifslichen, mit einem Stich ins bläuliche behafteten, im Überschufs löslichen Niederschlag. Mit Jodjodkalium entsteht ein gelbbrauner, in überschüssigem Jodkalium löslicher Niederschlag. Kaliumdichromat giebt einen gelbkrystallinischen, im Überschufs des

[1] *Ann.* 283, 270—280.

Fällungsmittels löslichen Niederschlag. (Nickelchlorürlösung giebt mit Kaliumdichromat keine Fällung.) Pyridin giebt mit Kaliumdichromat einen gelben, in überschüssigem Chromat löslichen Niederschlag; setzt man zu dieser Lösung Nickelchlorür, so fällt sofort ein gelber, krystallinischer Niederschlag aus.

Monopyridinnickelchlorür.

0.5477 g Tetrapyridinnickelchlorür wurden 1 Stunde auf 115 bis 120° erhitzt. Es trat Hellgelbfärbung ein; der Körper verlor 0.2933 g Pyridin. Der Verlust von 3 Mol. Pyridin aus Tetrapyridinnickelchlorür würde sich zu 0.2917 g berechnen.

Die mit der restierenden Substanz:

0.2544 g vorgenommene Chlorbestimmung ergab 0.3531 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet auf $NiCl_2$.1Pyr.
Cl 34.33 %	34.13 %

Tetrapyridinkobaltchlorür.

Dasselbe Produkt stellte ich früher aus wasserfreiem Kobaltchlorür dar.[1]

Versetzt man eine wässerige Kobaltchlorürlösung mit Pyridin, so erfolgt Selbsterwärmung und Blauviolettfärbung. Nach kurzer Zeit scheiden sich wohlausgebildete, tiefrote Krystalle aus, die ihrem äufseren Habitus nach schon an Tetrapyridinkobaltchlorür erinnern. Dieselben verwittern an der Luft sehr rasch; sie werden abgesaugt und zwischen Filtrierpapier getrocknet. Der Körper färbt sich zwischen 70—80° blau, schmilzt bei 125° teilweise, vollständig bei 187°. (Das aus wasserfreiem Kobaltchlorür erhaltene Produkt färbt sich von 70° ab blau, schmilzt bei 124° teilweise; zwischen 192—195° vollständig.)

0.4947 g gaben 0.3258 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet auf $CoCl_2$.4Pyr:
Cl 16.28 %	15.95 %

Monopyridinkobaltchlorür.

0.5989 g Tetrapyridinkobaltchlorür (dargestellt aus wasserfreiem Kobaltsalz) wurden 1 Stunde auf 115—120° erhitzt. Es blieb ein hellblaues Pulver zurück.

---

[1] *Ann.* 282, 275.

Der Gewichtsverlust betrug 0.3261 g. Der Verlust von 3 Mol. Pyridin aus Tetrapyridinkobaltchlorür berechnet sich zu 0.3193 g.

0.2728 g gaben 0.3755 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet auf $CoCl_2$.1Pyr.:
Cl 34.05 %	34.13 %

Dasselbe Produkt erhielt ich früher beim 6stündigen Erhitzen von Dipyridinkobaltchlorür auf 104—106°. [1]

Monochinolinkobaltchlorür.

0.5377 g Tetrachinolinkobaltchlorür wurden 1 Stunde auf 115 bis 120° erhitzt, dabei wurde ein Gewichtsverlust von 0.2681 g konstatiert. Die verlorene Chinolinmenge betrug etwas mehr als die für 2 Mol. sich berechnende Zahl (0.2377 g). Es wurde noch 1 Stunde erhitzt und die Temperatur erst auf 120—130° und schliefslich bis 135° erhöht.

Mit der zurückgebliebenen Substanz 0.2118 g wurde Chlorbestimmung ausgeführt.

Dieselbe ergab 0.2361 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet auf $CoCl_2$.1Chin.:
Cl 27.58 %	27.52 %

Von Kobalt- und Nickelsulfat stellte ich Pyridinverbindungen dar, deren Analyse noch nicht abgeschlossen ist. Sie sollen deshalb erst später beschrieben werden.

Meine Bemühungen, wasserhaltige Kobaltchlorürpyridin- und Chinolinverbindungen darzustellen, wurden bis jetzt nicht von Erfolg begleitet.

Ich stellte mir Kobaltchlorür-, -mono- bezw. -di-hydrat dar und liefs berechnete Mengen Chinolin und Pyridin darauf einwirken. Im ersten Fall erhielt ich Dichinolinkobaltchlorür, im letzten Fall Dipyridinkobaltchlorür, die durch die Schmelzpunkte identifiziert wurden.

Es sind bis jetzt folgende Pyridin- und Chinolinverbindungen mit Kobalt- und Nickelsalzen erhalten worden.

Interessant ist es, den Einflufs der Anzahl von Pyridin- und Chinolinmolekülen auf die Färbung zu verfolgen:

[1] *Ann.* **282**, 275.

$NiCl_2.1Pyr.$ gelb.	$CoCl_2.1Pyr.$ hellblau.
$NiCl_2.2Pyr.$ grüngelb.	$CoCl_2.2Pyr.$ violett.
$NiCl_2.4Pyr.$ blaugrün.	$CoCl_2.4Pyr.$ pfirsichblütrot.

$CoCl_2.1Chin.$ hellblau.
$CoCl_2.2Chin.$ kornblumenblau.[1]
$CoCl_2.4Chin.$ rot.
$2CoCl_2.5Pyr. H_2O.$

Als ich seiner Zeit mir das Thema der Kobalt-, Nickel-Pyridinverbindungen stellte, legte ich mir, indem ich mir im grofsen Ganzen die WERNER'schen Ansichten über die Konstitution anorganischer Verbindungen als Basis dienen liefs, verschiedene Fragen vor, die allgemein für Metallpyridinverbindungen Geltung haben sollen. Wie weit ist die Beantwortung dieser Fragen gediehen?

Ein Ersatz der Wassermoleküle durch Ammoniak, bezw. durch Pyridin oder Chinolin, dürfte nicht in Betracht kommen. Es findet nur bei einigen Salzen eine zufällige Übereinstimmung statt.

$CdBr_2.4H_2O$	$CdBr_2 \left. \right\} {}^{4}_{2}NH_3$	$CdBr_2.6Pyr.$[1]
$CdCl_2.2H_2O$	$CdCl_2.6NH_3$	$CdCl_2.2Pyr.$[2]
$CaCl_2.6H_2O$	$CaCl_2 \left. \right\} {}^{6}_{8}NH_3$	$CaCl_2.3Pyr.$[2]
$CuSO_4.5H_2O$	$CuSO_4.4NH_3.H_2O$	$CuSO_4.4Pyr.$[3]
$CuCl_2(1, 2, 3H_2O)$	$CuCl_2.4NH_3.H_2O$	$CuCl.2Pyr.$[2]
$NiBr_2.3H_2O$	$NiBr_2.6NH_3$	$NiBr_2.4Pyr.$[1]
$\left. {Co \atop Ni} \right\} Cl_2.6H_2O$	$\left. {Co \atop Ni} \right\} Cl_2.6NH_3$	$\left. {Co \atop Ni} \right\} Cl.4Pyr.$

Trotz aller meiner Bemühungen ist es mir bis jetzt noch nicht gelungen, Verbindungen von Kobalt- und Nickelchlorür mit 6 Mol. Pyridin oder Chinolin darzustellen. Als Maximalzahl der eingetretenen Pyridin- oder Chinolinmoleküle ergab sich immer 4.

[1] Bei einer erneuten Durchsicht der Litteratur finde ich, dafs BORSBACH (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **23**, 434) bereits ein Dichinolinkobaltchlorür dargestellt hat, das mir leider entgangen ist. Die Angaben BORSBACH's, dafs Kobaltsulfat und -nitrat mit Chinolin nicht reagieren, kann ich bestätigen. Ferner, dafs wasserhaltiges Nickelchlorür mit Chinolin im Gegensatz zu Kobaltchlorür keine Verbindung giebt. Die Untersuchung über die Einwirkung von Chinolin auf wasserfreies Nickelchlorür ist noch nicht abgeschlossen.

[2] VAREY, *Compt. rend.* **112**, 390—392 und 622—623.

[3] LANG, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **21**, 1584.

[4] JÖRGENSEN, *Journ. pr. Chem.* **33**, 502.

Diese Thatsache würde durch einen WERNER'schen Satz eine Erklärung finden. WERNER sagt nämlich von den Metallammoniaksalzen der II. Klasse, das sind die der allgemeinen Formel $(MeA_4)X_2$:

„Die Verbindungen der Formel $(MeA_4)X_2$ erscheinen als unvollständige Moleküle $(MeA_6)X_2$. Sie verhalten sich so, als ob das im Oktaëderzentrum befindliche zweiwertige Metallatom nicht mehr alle 6 Gruppen zu binden vermöge, und sich deshalb zwei derselben unter Zurücklassung des Bruchstückes $(MeA_4)X_2$ loslösen."

Unwillkürlich wird man doch zur Frage gedrängt, warum vermag das zweiwertige Metallatom nicht mehr alle 6 Gruppen zu binden, warum erreicht es bei der Zahl 4 Stabilität. Das kann doch nur im Charakter der eingetretenen Gruppen selbst liegen.

$Cl\left(\begin{smallmatrix}Co\\(6NH_3)\end{smallmatrix}\right)Cl$ existiert. $Cl\left(\begin{smallmatrix}Co\\(6\,Pyr.)\end{smallmatrix}\right)Cl$ existiert augenscheinlich nicht.

Man kann mir entgegenhalten: „Es existieren derartige Verbindungen, in den von VARET dargestellten Körpern

$CdBr_2.6Pyr.$ und $CuBr_2.6Pyr.$"

Diesen beiden von VARET dargestellten Körpern stand ich skeptisch gegenüber. In meinen Zweifeln wurde ich noch bestärkt durch die KURNAKOW'sche Arbeit: „Über die Metallverbindungen des Thiokarbamids,"[1] die gleichzeitig mit meiner ersten Abhandlung erschien.[2] KURNAKOW erhielt genau die den Kobalt-, Nickel-, Pyridin-, bezw. Chinolinverbindungen entsprechenden Platinchlorür-Thiokarbamidprodukte:

$PtCl_2.U$; $PtCl_2.2U$; $PtCl_2.4U$ (Thiokarbamid = U),

und bemerkt: „Es gelingt nicht, Verbindungen zu erhalten, welche mehr als 4 Mol. Thioharnstoff enthalten."[3]

Der Versuch lehrte indessen, dafs meine Zweifel nicht berechtigt waren. Nach derselben Methode, nach welcher ich Kobalt-, Nickeltetrapyridinprodukte darstellte (aus der wässerigen Salzlösung und überschüssigem Pyridin), erhielt ich ein Hexapyridincadmiumbromür. VARET stellte dieses Produkt durch Eintragen von entwässertem

[1] *Journ. pr. Chem.* 50, 481.

[2] Zu der betreffenden Zeit war diese Arbeit bereits auf dem heutigen Stand; wegen Erkrankung mufste ich dieselbe bis jetzt ruhen lassen.

[3] Auch mit Thioacetamid und Xanthogenamid hat KURNAKOW Metallverbindungen erhalten, die im Maximum 4 Moleküle der betreffenden Komponenten enthalten. (*Journ. pr. Chem.* 51, 247—251.)

Cadmiumbromür in Pyridin dar. (Während wasserhaltiges und wasserfreies Kobalt- und Nickelsalz nur Tetrapyridinprodukte liefern, geben beim Cadmium sowohl wasserfreies als auch wasserhaltiges Salz die Hexapyridinverbindung.)

Der gewonnene Körper entspricht der VARET'schen Beschreibung.

0.4060 g Substanz gaben 0.2177 g AgBr.

Gefunden Br.:	Berechnet auf $CdBr_2.6Pyr.$:
22.80 %	21.45 %.

Für $CdBr_2.4Pyr.$ berechnen sich 27.21 % Br.
Für $CdBr_2.2Pyr.$ berechnen sich 37.21 % Br.

Der Charakter des Metallatoms steht also mit der eingetretenen Zahl Pyridinmoleküle im Zusammenhang. Sind die Säurereste und die eingetretenen Reste gleich, so kann nur der Metallcharakter die Ursache der Verschiedenheit sein.

$$Br\left(\begin{matrix}Ni\\(4Pyr.)\end{matrix}\right)Br;\quad Br\left(\begin{matrix}Cd\\(6Pyr.)\end{matrix}\right)Br;\quad Br\left(\begin{matrix}Cu\\(6Pyr.)\end{matrix}\right)Br.$$

Es könnte der Einwand gemacht werden, dafs dies einzig auf die Koordinationszahl hinausgehe (das ist nach WERNER die Zahl der einwertigen Komplexe, die vom Metallatom in der ersten Sphäre gebunden werden können), die von Element zu Element wechselt. Die Koordinationszahl wechselt jedoch auch bei demselben Element, je nach der Natur der eingetretenen Gruppe.

$$Cl\left(\begin{matrix}Co\\(6NH_3)\end{matrix}\right)Cl \qquad Cl\left(\begin{matrix}Co\\(4Pyr.)\end{matrix}\right)Cl$$

Koordinationszahl = 6.

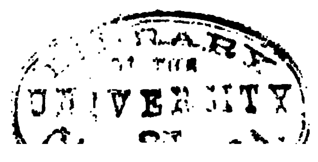
Koordinationszahl = 4 (denn die Funktion der Säurereste hat keine Änderung erfahren s. w. u.)

Wie ist es mit dem Einflufs der Säurereste beschaffen?

$CuBr_2.6Pyr.$; $CuSO_4.4Pyr.$; $CuCl_2.2Pyr.$
$CdBr_2.6Pyr.$; $CdSO_4$ (nicht bekannt); $CdCl_2.2Pyr.$; $Cd(MnO_4)_2.4Pyr.$

Eine Darstellungsweise, die mir bei den Chlorüren von Kobalt und Nickel immer Tetrapyridinverbindungen liefert, giebt bei den Sulfaten (soweit erhaltene Analysenresultate, die noch genauer geprüft werden müssen, beurteilen lassen) Tripyridinprodukte. Hier würde augenscheinlich der Säurerest modifizierend wirken.

Welche Schlüsse lassen sich nun aus dem bisher Erörterten ziehen?



„Bei einem und demselben Metall scheint das Eintreten einer bestimmten Anzahl von Pyridinmolekülen von dem mit dem betr. Metall in Bindung befindlichen Säurerest abzuhängen.“

„Umgekehrt zeigt der Vergleich verschiedener, an gleiche Säurereste gebundener Metalle, dafs der Metallcharakter gleichfalls seinen Einflufs geltend macht.“

Ob sich gewisse Gesetzmäfsigkeiten ergeben auf Grund der Stellung, die die Elemente im periodischen System einnehmen, bleibt abzuwarten.

Die Zahl der in ein Metallsalz eintretenden Pyridinmoleküle scheint hinter der für Ammoniak auch bei zweiwertigen Metallen häufig geltenden Koordinationszahl 6 zurückzustehen (was seinen Grund in dem komplizierteren Bau des Pyridinmoleküls selbst haben mag).

Der Grenzwert 6 für Pyridin ist bis jetzt nur bei $\overset{II}{Cd}$ und $\overset{II}{Cu}$ in ihren Bromverbindungen erreicht.

Die Prüfung obiger Sätze auf ihre Richtigkeit kann erst an der Hand einer grofsen Reihe von Metallpyridinverbindungen erfolgen. Eine Zusammenstellung (nach Darstellung aller möglichen Pyridinverbindungen) aller Sulfate, Chloride etc. einerseits, sowie eine Anordnung nach den Metallen andererseits wird eine Aufklärung bringen können.

Es wurde bereits angedeutet, dafs das negative Resultat beim Versuch, Verbindungen des Kobalt- und Nickelchlorürs mit 6 Pyridin darzustellen, eine Erklärung in einem Werner'schen Satz findet, der die Entstehung der Metallammoniaksalze der allgemeinen Formel $(MeA_4)X_2$ aus Komplexen $(MeA_6)X_2$ behandelt.

„Von Wichtigkeit für die Art und Weise, wie die Loslösung erfolgt, ist die Thatsache, dafs beim Übergang der Moleküle $(MeA_6)X_2$ in $(MeA_4)X_2$ die Funktion der Säurereste keine Änderung erfährt. In den Verbindungen $(MeA_4)X_2$ verhalten sich beide Säurereste als Ione.“

Das würde in der Bestimmung der molekularen Leitfähigkeit Bestätigung finden müssen. Gemeinschaftlich mit Herrn Privatdozent Dr. Max Wien wurde die molekulare Leitfähigkeit von Kobaltchlorür für sich, sowie diejenige von Tetra- und Dipyridinchinolinsalzen bestimmt.

Die Verbindungen zeigten Leitungsfähigkeit von ziemlich einer Gröſsenordnung, deren Werte sich einander bei gröſserer Verdünnung näherten.

Nach WERNER und MIOLATI[1] schwanken die Werte der molekularen Leitfähigkeit für Verbindungen, welche auſserhalb des komplexen Radikals zwei einwertige Ionen gebunden enthalten, zwischen 204—227 (μ_{18}, $v = 1000$). Die von uns für $CoCl_2$.6aq, $CoCl_2$.4Pyr., $CoCl_2$.4Chin. erhaltenen Zahlen liegen innerhalb der Grenzen von 206—223.

	v'	μ'_{18}	μ''_{18}	v''
$CoCl_2$.6aq	500	208	206	1000
$CoCl_2$.4Pyr.	500	219	223	1000
$CoCl_2$.4Chin.	500	202	210	1000
$CoCl_2$.2Pyr.	500	193	190	500
$NiCl_2$.2Pyr.	500	197	—	—

Im Tetrapyridin- und Chinolinkobaltchlorür verhalten sich die beiden Chloratome noch als Ionen. Die für Dipyridinkobalt- und -nickelchlorür gewonnenen Zahlen sind unverhältnismäſsig hoch. In derartigen Verbindungen sollte nach WERNER und MIOLATI Funktionswechsel der Säurereste eingetreten sein.

$$\left(\begin{matrix}Cl \\ Cl\end{matrix}\!\!>\!Co\!<\!\!\begin{matrix}Pyr. \\ Pyr.\end{matrix}\right)$$

Es scheint bei diesen Verbindungen die Dissoziation sehr rasch von statten zu gehen. Die Werte von μ sind ja niederer; wie auch die Anfangswerte für μ ($v = 100$) bei den letztgenannten Verbindungen bis 168 heruntergehen, während bei den Tetrapyridin- und -chinolinprodukten die untere Grenze bei 185—189 liegt.

Nach Werner wäre die Zahl 6 die höchste Anzahl von Ammoniakmolekülen, welche das im Oktaëderzentrum befindliche Metallatom zu binden vermöchte. Unwillkürlich drängt sich dabei die Frage auf, wie WERNER die Verbindung $CaCl_2.8NH_3$ unterbringen will. Ob diese Verbindung (wie auch $BaCl_2.8NH_3$, $SrCl_2.8NH_3$)[2] wirklich existiert, wäre eines Versuches wert, wegen der Konsequenzen,

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **14**, 506—521.
[2] *Pogg. Ann.* **20**, 154.

die sich rücksichtlich der WERNER'schen Ansichten daraus ergeben müfsten. WERNER führt an, dafs in einzelnen Elementen die Koordinationszahl 8 auftrete, gehe aus bestimmten Verbindungen des Niob und Uran hervor. Nun wäre beim Chlorcalcium die Koordinationszahl für Wasser[1] = 6. Von Pyridinverbindungen ist nur bekannt $CaCl_2.3Pyr$. Die Koordinationszahl ist voraussichtlich 4,

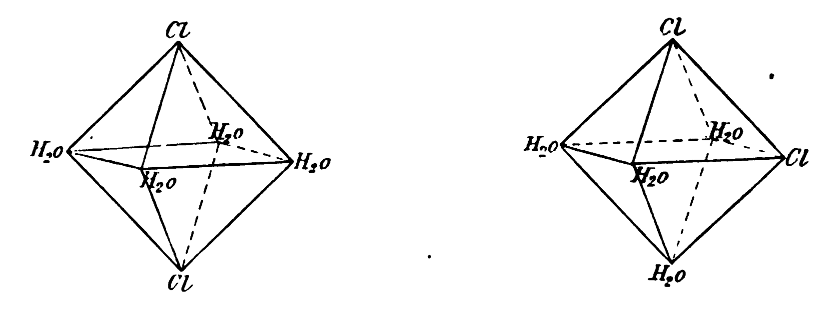
$$\left(\begin{matrix} Pyr. \\ Cl \end{matrix} \!>\! Ca \!<\! \begin{matrix} Pyr. \\ Pyr. \end{matrix}\right) Cl$$

indem nur noch 1 Chloratom als Ion fungiert. Darüber müfste die molekulare Leitfähigkeit Aufschlufs geben.

Wie wäre der bei $CaCl_2.8NH_3$ gelagerte Fall in Einklang zu bringen mit der Substitutionsfähigkeit des Wassers für Ammoniak? Wäre eine Anordnung möglich, wie dieselbe räumlich sich im Würfel darbietet, dafs beim $CaCl_2.8NH_3$ das Calcium im Zentrum eines Würfels säfse, in den 8 Ecken die Ammoniakmoleküle, während in einer zweiten umschriebenen Sphäre (die Axenverhältnisse sind ja gleich) die Chloratome sich befänden? Dafs durch Hydratisierung der Würfel ins Oktaëder überginge (Koordinationszahl 6), wie sich der Würfel mineralogisch ja auch aus dem Oktaëder durch Abstumpfung der Ecken bildet.

Wie sehr der Raum in der Chemie nach Oberherrschaft ringt, geht aus der TRAUBE'schen Arbeit[2] über die Grundlage eines neuen Systems der Elemente hervor. Die Eigenschaft eines Elementar-

[1] Das Hydrat $CaCl_2.4H_2O$ existiert in einer stabilen α-Modifikation und in einer labilen β-Modifikation, welche gröfsere Löslichkeit als die α-Verbindung hat. Vielleicht entsprechen die beiden Modifikationen den Raumgebilden:



[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 3179—3181.

atoms, verschiedene Räume einzunehmen, nennt er Polysterismus der Elemente. Mit ihm soll der Valenzwechsel der Elemente in Zusammenhang stehen.

Ich richte an die Herren Fachgenossen die Bitte, mir das Gebiet der Metallpyridinverbindungen einige Zeit gütigst überlassen zu wollen.

Würzburg, Universitätslaboratorium, November 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. November 1895.

Über eine Funktion, welche der Periodizität der Eigenschaften der chemischen Elemente entspricht.

Von

FLAWIAN FLAWITZKY.

Unter solchem Titel wurde von mir schon vor acht Jahren[1] eine Notiz publiziert, die 2/14. Mai 1887 in der Phys.-Math. Abth. der Naturforscher-Gesellschaft an der Universität Kasan vorgetragen wurde. Im folgenden Jahre erschien ein kurzes Referat dieser Abhandlung auch in deutscher Sprache.[2]

Im Juliheft dieser Zeitschrift für 1895[3] ist nun eine Abhandlung von Herrn JULIUS THOMSEN erschienen, worin der Verfasser einen Ausdruck des periodischen Gesetzes als Funktion der Cotangente nahezu in derselben Weise giebt, wie dies von mir schon 8 Jahre früher abgeleitet worden ist. Diese Thatsache scheint aber der Aufmerksamkeit von Herrn JULIUS THOMSEN entgangen zu sein. Bei der Unabhängigkeit der beiden Ableitungen wäre eine vollkommene Übereinstimmung unserer Erwägungen sehr bemerkenswert. Nun ist das wirklich der Fall, wie dies aus folgender Wiedergabe einiger Zeilen meiner Abhandlung ganz klar hervortritt.

Die Änderung der Eigenschaften der Elemente erster Periode entspricht nicht den Sinus- resp. Cosinusfunktionen, die gewöhnlich zur Darstellung von periodischen Erscheinungen dienen. In der That wechseln diese Funktionen ihre Zeichen nur beim Übergang durch Null. Nun aber ändern die Elemente ihre Eigenschaften bei einer kontinuierlichen Änderung der Atomgewichte nicht immer kontinuierlich. So sehen wir z. B., in der ersten Periode nach den elektropositiven Metallen Li, Be einen allmählichen Übergang zum metalloidischen elektronegativen F, und dann plötzlich einen Sprung

[1] Kasan, 1887, Universitäts-Buchdruckerei. Russisch, 16 pp.
[2] *Zeitschr. physik. Chem.*, 1888, **2**, 102.
[3] *Diese Zeitschr.* **9**, 283.

zum Na, also zu einem metallischen und elektropositiven Element. Den Änderungen solcher Art entsprechen offenbar die Funktionen der Tangente resp. Cotangente.

Die Wahl der einen oder der anderen Funktion wird durch die Bedingungen der Ordnung der Elemente auf einem Kreise bestimmt. Falls wir z. B. die Elemente ihren Atomgewichten nach vom allgemein angenommenen Anfange des Kreises an hinschreiben, und zwar so, dafs die ersten 7 Elemente in die obere, die weiteren 7 Elemente in die untere Peripheriehälfte fallen, so stimmt die Änderung der Elementeneigenschaften mit wachsendem Atomgewicht mit der Änderung einer Cotangente beim wachsenden Winkel.

In dieser Weise kann also die Abhängigkeit der Eigenschaften der Elemente von ihren Atomgewichten durch eine Formel

$$a \operatorname{Cotang} 2\pi\varphi(p)$$

ausgedrückt werden, wenn a eine von der Wahl des Eigenschaften-Mafses abhängige Konstante und $\varphi(p)$ irgend eine Funktion des Atomgewichtes p bedeuten.

Da nun uns ein festgesetztes Mafs der Elektropositivität und Elektronegativität — mit andern Worten des metallischen bezw. metalloidischen Charakters der Elemente — fehlt, bleibt a vorläufig unbestimmt. Es scheint mir aber doch eine beispielsweise Berechnung nicht überflüssig zu sein, da damit am besten die Anwendbarkeit der gegebenen Formel gezeigt werden kann, sei es nur zur Ableitung der qualitativen Seite der Eigenschaften.

Die Atomgewichte der Elemente der ersten Periode liegen zwischen 1 — für Wasserstoff, und 39 — für Kalium. Nehmen wir, um einen unendlichen Wert der Cotangente für bekannte Elemente zu vermeiden, die Grenzwerte der Atomgewichte dieser Periode 37 und 1.4, so dafs $37 - 1.4 = 35.6$ ist, so erhält unser Ausdruck die folgende Form:

$$a \operatorname{Cotang} 2\pi\frac{p-1.4}{35.6}.$$

Daraus leiten wir ab:

$p = 10.3$, zwischen Be und B, $a \operatorname{Cotg} \frac{\pi}{2} = 0$

$p = 19.2$, „ F „ Na, $a \operatorname{Cotg} \pi = \pm \infty$

$p = 28.1$, „ Si „ P, $a \operatorname{Cotg} \frac{3\pi}{2} = 0$

$p = 37$, „ Cl „ K, $a \operatorname{Cotg} 2\pi = \pm \infty$

Nehmen wir als Intervall der Atomgewichte der Elemente zweiter Periode $83.8 - 37 = 46.8$ an, d. h. wieder die Differenz der

willkürlich angenommenen Grenzwerte 37 und 83.8, indem diese letzte Zahl zwischen den Atomgewichten 80 für Br und 85 für Rb liegt, so bekommen wir:

$$a \text{ Cotang } 2\pi \frac{p-37}{46.8}$$

$p =$ 48.7	zwischen	Ti	und	V,	a	Cotg	$\frac{\pi}{2}$	$= 0$
$p =$ 60.4	„	Ni	„	Cu,	a	„	π	$= \pm\infty$
$p =$ 72.1	„	Ge	„	As,	a	„	$\frac{3\pi}{2}$	$= 0$
$p =$ 83.8	„	Br	„	Rb,	a	„	2π	$= \pm\infty$
$p =$ 95.5	„	Nb	„	Mo,	a	„	$\frac{5\pi}{2}$	$= 0$
$p =$ 107.2	„	Pd	„	Ag,	a	„	3π	$= \pm\infty$
$p =$ 118.9	„	Sn	„	Sb,	a	„	$\frac{7\pi}{2}$	$= 0$
$p =$ 130.6	„	J	„	Cs,	a	„	4π	$= \pm\infty$.

Stellen wir weiter die n-ten Elemente jeder Periode zusammen, so bekommen wir die natürlichsten Gruppen; denn ist z. B. die erste Gruppe aus Li.K.Rb.Cs, die zweite aus Be.Ca.Sr.Ba gebildet u. s. w.

Da jede Periode aus zwei Reihen der Elemente besteht, so fallen offenbar alle Elemente der ungeradzähligen Reihen in die obere, der geradzähligen Reihen aber in die untere Hälfte des Kreises. Diese Thatsache kann folgendermafsen formuliert werden: die am meisten metallischen und paramagnetischen Elemente entsprechen der ersten Peripheriehälfte oder den positiven Sinusen; die am wenigsten metallischen und diamagnetischen Elemente entsprechen der zweiten Peripheriehälfte und folglich den negativen Sinusen.

Betrachtet man die Änderung der Eigenschaften der Elemente einer Gruppe in Abhängigkeit vom Atomgewichte, so sieht man leicht, dafs eine Zunahme der metallischen Eigenschaften, bezw. eine Abnahme der metalloidischen, als eine Verminderung des Winkels beim Wachsen des Atomgewichtes dargestellt werden kann. Diese Thatsache kann folgendermafsen ausgesprochen werden: die Radien-Vektoren, die die Gröfsen der Kotangenten für die Elemente einer jeden Gruppe bestimmen, fallen destomehr nach rechts, je gröfser das Atomgewicht wird.

Die letzten vier Seiten der Abhandlung sind einer Hypothese über die Bewegung der Atome gewidmet. Ich nehme an, dafs

die Atome eines Elementes sich in ebenen Kurven bewegen, deren Ebenen untereinander parallel sind. Diese Hypothese erklärt nicht allein die wesentlichen Seiten der chemischen Affinität, nämlich die Wahlverwandtschaft und die Valenz der Elemente, sondern auch das Gesetz der Periodizität der Elemente, da dieselbe als Folge einer mit dem Steigen des Atomgewichtes stattfindenden periodischen Änderung der Lagen der Bahnebenen der Atome betrachtet wird.

Diese Hypothese wurde von mir zum erstenmal im Jahre 1883[1] publiziert und ist ausführlicher im Jahre 1894 in meinen um diese Zeit veröffentlichten Universitätsvorlesungen dargelegt worden.[2]

[1] *Journ. der russischen phys.-chem. Gesellsch.* 1883, 15, 431—433.
[2] *Allgemeine oder anorg. Chem. Kasan*, 1894, russisch. 421—425.

Universitätslaboratorium zu Kasan. November 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. November 1895.

Zur quantitativen Bestimmung und Scheidung des Kupfers.

Von

F. Mawrow und W. Muthmann.

Die unterphosphorige Säure ist bekanntlich ein äufserst energisches Reduktionsmittel, welches aus den Salzen vieler Metalle diese in regulinischem Zustande abscheidet. Insbesondere ist das Verhalten gegen Kupfersalze von Interesse; mischt man eine Kupfersulfatlösung mit unterphosphoriger Säure, so bildet sich bei Temperaturen unter 60° ein gelbroter Niederschlag, der nach den Untersuchungen von Würtz, Bartlett und Merril u. A. aus Kupferwasserstoff besteht. Bei höheren Temperaturen zerfällt dieser in seine Bestandteile.

Da die Abscheidung des Kupfers auf dem angegebenen Wege eine vollständige ist, und selbst die kleinsten Mengen derselben aus schwefelsauren Lösungen gefällt werden, so haben wir uns der Reaktion zur quantitativen und qualitativen Trennung des Kupfers von Zink und Cadmium bedient. Es ist diese Methode den bisher gebräuchlichen weitaus vorzuziehen, namentlich wenn es sich um Kupfer und Cadmium handelt, und wir möchten unsere Erfahrungen deshalb kurz mitteilen.

Bemerken möchten wir zunächst, dafs die zu beschreibende Methode nicht anwendbar ist, wenn die Lösung Chlor enthält, weil in diesem Falle die unterphosphorige Säure zu Chlorür reduziert, welches von dem Reduktionsmittel nicht mehr angegriffen wird. Unsere Versuche beziehen sich auf die Sulfate; doch ist die Methode auch anwendbar, wenn Acetate oder Nitrate vorliegen. Im letzteren Falle darf natürlich nicht alzuviel freie Salpetersäure vorhanden sein, da diese einen Mehrverbrauch an unterphosphoriger Säure — sie oxydiert dieselbe zu Phosphorsäure — bedingt. Im übrigen fällt das Kupfer aus salpetersauren Lösungen beim Kochen mit unterphosphoriger Säure glatt und vollständig aus. Die Reduktion des Kupferacetats geht, namentlich bei Gegenwart freier Essigsäure, ziemlich langsam vor sich; auch aus siedend heifsen

Lösungen fällt zunächst Kupferwasserstoff, der nach einigen Minuten jedoch von selbst in Kupfer und Wasserstoff zerfällt.

Was zunächst die qualitative Trennung des Kupfers vom Cadmium anbetrifft, so gestaltet sich dieselbe äufserst bequem. Man verwendet dazu einfach die käufliche unterphosphorige Säure, welche zwar meist Verunreinigungen enthält — das von uns verwendete Produkt enthielt Gyps gelöst, sowie etwas freie Schwefelsäure —, doch sind dieselben für unsere Zwecke nicht schädlich. Man versetzt die Lösung, welche beide Metalle enthält, mit einer entsprechenden Menge des Reagenzes, erhitzt zum Sieden und setzt dasselbe so lange fort, bis sich das Kupfer zu dunkelgefärbten Flocken zusammengeballt hat. Man filtriert sodann ab, wäscht mit heifsem Wasser aus, was wegen der krystallinischen Beschaffenheit des abgeschiedenen Metalles sehr schnell geht und fällt im Filtrat das Cadmium mit Schwefelwasserstoff. Das ausfallende CdS ist rein gelb gefärbt und enthält keine Spur von Kupfersulfid beigemengt; die Trennung ist also eine vollständige. Es ist uns keine Methode bekannt, welche mit gleicher Bequemlichkeit und Schnelligkeit die Trennung gestattet; sicherlich ist sie der alten Cyankaliummethode weitaus vorzuziehen; auch die jüngst von ALLERTON S. CUSHMANN[1] publizierte, die gegenüber dem früher gebräuchlichen Verfahren ja sicher einen grofsen Fortschritt bedeutet, übertrifft sie an Einfachheit der Ausführung.

Äufserst einfach gestaltet sich auch die quantitative Bestimmung und Trennung des Kupfers mittels unterphosphoriger Säure. Man verwandelt, wenn eine chlorwasserstoffsaure Lösung vorliegt, durch Eindampfen mit Schwefelsäure zunächst in das Sulfat, verdünnt die Flüssigkeit soweit, dafs sie auf 0.1 g Cu etwa 100—200 ccm Wasser enthält, fügt einige Cubikcentimeter der Lösung von unterphosphoriger Säure hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade oder auch über der freien Flamme, bis die Wasserstoffentwickelung aufgehört hat, d. h. bis der zunächst auffallende Kupferwasserstoff völlig in Metall verwandelt ist. Das Kupfer fällt in Form eines schwammigen, krystallinischen, sehr leicht auszuwaschenden Niederschlages, welcher auf ein gewogenes Filter oder in einen Goochtiegel gebracht, einige Male mit siedendem Wasser, dann mit Alkohol und schliefslich mit Äther gewaschen, bei 100° getrocknet und zur Wägung gebracht wird. Die Resultate sind sehr genau, wie aus folgenden Zahlen ersichtlich ist:

---

[1] *Zeitschr. anal. Chem.* (1895)

	Angewendet $CuSO_4 + 5H_2O$	Gefunden g Cu	%	Berechnet %
1.	0.1455	0.0370	25.42	25.47
2.	0.2080	0.0535	25.48	—
3.	0.1125	0.0285	25.35	—
4.	0.1165	0.0295	25.34	—

Wir benutzten die Methode insbesondere zur Trennung des Kupfers vom Cadmium, sowie vom Zink. Nach den bisher üblichen Methoden läfst sich die Trennung von Cu und Cd nicht bequem ausführen; dieselben beruhen 1. auf der Löslichkeit des Schwefelkupfers in Cyankalium, 2. auf der Bestimmung des Kupfers als Rhodanür (Rivot), 3. auf der Löslichkeit des Schwefelcadmiums in verdünnter kochender Schwefelsäure und 4. auf der Fällung des Cd mit Glycerinnatronlauge. Wie man leicht sieht, sind diese Methoden umständlicher als die von uns vorgeschlagene und stehen derselben auch an Genauigkeit nach.

Wir hatten die Metalle in Form von Sulfaten vorliegen; es wurde in der Weise verfahren, dafs wir das Cu nach der oben beschriebenen Methode fällten und das Cd dann als CdS bestimmten. Um die Brauchbarkeit der Methode zu prüfen, wurden zwei Analysen von Mischungen der Sulfate[1] ausgeführt mit folgenden Resultaten:

I. Angewendet 0.1462 g $CuSO_4.5H_2O$ + 0.3269 g $CdSO_4.3H_2O$.
Erhalten 0.0370 g Cu und 0.1800 g CdS.

II. Angewendet 0.1558 g $CuSO_4.5H_2O$ + 0.1389 g $CdSO_4.3H_2O$.
Erhalten 0.0390 g Cu und 0.0765 g CdS.

Daraus berechnet sich:

		Gefunden:	Berechnet:
I.	Cu	7.82 %	7.88 %
II.	Cu	13.40 „	13.45 „
I.	Cd	29.59 „	29.53 „
II.	Cd	20.29 „	20.14 „

Ebenso bequem konnten wir nach der beschriebenen Methode Kupfer von Zink trennen; die Analysen, welche zur Prüfung der Methode ausgeführt wurden, gaben folgendes:

I. Angewendet 0.1590 g $CuSO_4.5H_2O$ und 0.2955 g $ZnSO_4.7H_2O$.
Erhalten 0.0405 g Cu und 0.0830 g ZnO.

II. Angewendet 0.1575 g $CuSO_4.5H_2O$ und 0.5120 g $ZnSO_4.7H_2O$.
Erhalten 0.0400 g Cu und 0.1440 g ZnO.

[1] Das Cadmiumsulfat war gereinigt worden durch Fällen der wässerigen Lösung mit Alkohol. Die Krystalle enthielten 3 Mol. Wasser, und nicht, wie in der Litteratur angegeben, $^8/_3$ Mol.

Daraus berechnet sich:

	Gefunden:		Berechnet:
I.	Cu	8.91 %	8.89 %
II.	Cu	5.97 „	5.97 „
I.	ZnO	18.62 „	18.34 „
II.	ZnO	21.49 „	21.43 „ [1]

Wie man sieht, giebt die Methode völlig befriedigende Resultate und ist den bisher üblichen sicherlich vorzuziehen; was Schnelligkeit der Ausführung und Zuverlässigkeit anbelangt, steht sie selbst den elektrolytischen Bestimmungsmethoden nicht nach, und können wir dieselbe bestens empfohlen. Die unterphosphorige Säure läfst sich leicht herstellen durch Einwirkung von Barytwasser auf Phosphor und Zersetzung des Hypophosphits durch Schwefelsäure; dieselbe ist übrigens auch käuflich. Besonders wertvolle Dienste leistete uns die Methode, wie gesagt, bei der Trennung von Kupfer und Cadmium.

Es ist selbstverständlich, dafs man auch von anderen Metallen, wie von Eisen, Aluminium, Kobalt, Nickel, Blei etc. das Kupfer mit unterphosphoriger Säure trennen kann und beabsichtigen wir in dieser Beziehung noch Versuche anzustellen. Bedingung ist natürlich, dafs die unterphosphorige Säure auf die Salze des zweiten Metalles nicht reduzierend einwirkt, sowie dafs keine Chlormetalle zugegen sind. Möglicherweise lassen sich die reduzierenden Eigenschaften des Reagenzes auch zur Bestimmung von Quecksilber verwenden; wir haben diese Frage ebenfalls in den Kreis unserer Untersuchung gezogen und hoffen bald näheres darüber mitteilen zu können.

[1] Um das Zink in der phosphorsäurehaltigen Lösung zu bestimmen, wurde dieselbe mit KCNS im Überschufs versetzt, H_2S eingeleitet, das ZnS nach dem Filtrieren und Lösen in HCl nach bekannter Methode mit HgO in ZnO übergeführt und als solches zur Wägung gebracht.

München, Chem. Laborat. d. kgl. Akad. d. Wissensch., November 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. November 1895.

Untersuchungen über die Löslichkeit beim Erstarrungspunkte der Lösungsmittel.

Von

HENRYK ARCTOWSKI.[1]

Mit 4 Figuren im Text.

Der Versuch zeigt, dafs, im Falle einer Lösung, die festen Körper beim Erstarrungspunkte des Lösungsmittels, niemals in demselben vollständig unlöslich sind. Entgegen der Anschauung von ÉTARD erscheint mir diese Thatsache — ganz wie für Wasser — im allgemeinen für alle Lösungsmittel gültig zu sein.

Um diese Thatsache zu erklären, können, je nach dem Falle, zwei Anschauungen Gültigkeit haben:

1. Zunächst mufs angenommen werden, dafs der Schmelzpunkt des Lösungsmittels kein besonderer Punkt der Löslichkeitskurve ist. In anderen Worten kann man sagen, dafs der flüssige Zustand der Materie keine ausschliefsliche Bedingung ist für die Eigenschaft, andere Körper zu lösen, denn die Löslichkeitskurven lassen sich bis über den Erstarrungspunkt hinaus verfolgen.

2. Man kann aber auch annehmen, dafs, wenigstens in gewissen Fällen, die Erscheinung der Diffusion eines Körpers, in einer bestimmten Flüssigkeit, nur der chemischen Anziehung der Moleküle der beiden Körper zuzuschreiben ist. Und deshalb kann auch der Sättigungspunkt der Lösung, mit der Erniedrigung der Temperatur, nur bis zu einer gewissen Grenze herabfallen, und diese Grenze kann wohl, in manchen Fällen, der Ausscheidung und der Erstarrung einer bestimmten Molekularverbindung entsprechen.

Ich glaube, dafs man nach unseren heutigen Erfahrungen wohl annehmen kann, dafs, je nach dem Fall, den wir vor uns haben, beide dieser Erklärungen der Wirklichkeit entsprechen, und dafs, während bestimmte Lösungen einfachen physikalischen Gemengen entsprechen, andere dagegen als wahre Molekularverbindungen (in flüssigem Zustande) betrachtet werden müssen.

[1] Nach dem Manuskript des Verf. deutsch von EDM. THIELE, Elberfeld.

Man kann die Lösungen nicht alle unter sich vergleichen; und es ist zu bemerken, dafs gleichwie chemische Verbindungen, so haben auch manche Lösungen ganz besondere charakteristische Eigenschaften, die sich von denen der Komponenten sondern.

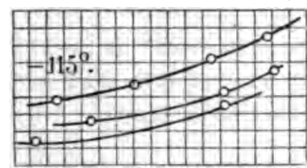
Als Belege dieser allgemeinen Betrachtungen können vorläufig die hier beschriebenen Untersuchungen dienen.

Aus meinen schon mitgeteilten Messungen über die Löslichkeit von Triphenylmethan, Diphenylamin und Naphtalin in Schwefelkohlenstoff, beim Erstarrungspunkte dieses Lösungsmittels, kann geschlossen werden, dafs wahrscheinlich, im Falle solcher Lösungen, die Moleküle des Lösungsmittels und des gelösten Körpers von einander unabhängig sind. Dieser Lösungsvorgang ist ein rein physikalischer. Und wenn in diesem Falle die Kurven nicht zur Axe konvergieren, sondern im Gegenteil ihr asymptotisch verlaufen,[1] so kann der Grund hierfür nur der sein, dafs die Diffusionstensionen dieser Substanzen in dieser Flüssigkeit sich bis über den Erstarrungspunkt des Lösungsmittels verfolgen, obgleich bei diesem Punkt eine Änderung der Kurve, wegen der Zustandsänderung des Lösungsmittels jedenfalls stattfinden mufs.

Die Ordinaten sind hier nicht deswegen so klein, weil wir uns in der Nähe des Erstarrungspunktes des Lösungsmittels befinden, sondern weil die in Betracht kommenden Temperaturen sehr niedrige sind. Beim Erstarrungspunkt des Chloroforms (—70°) würden diese Ordinaten schon bedeutend gröfser sein, und noch beträchtlicher

[1] Es ergiebt sich dies aus folgenden Bestimmungen:
Lösungsmittel: Schwefelkohlenstoff.

100 g	gesättigter	Lösung	enthalten	bei	— 83°	1.91 g	Triphenylmethan
100 g	„	„	„	„	— 91°	1.56 g	
100 g	„	„	„	„	—102°	1.24 g	
100 g	„	„	„	„	—113½°	0.98 g	
100 g	„	„	„	„	— 88½°	0.87 g	Diphenylamin
100 g	„	„	„	„	—117°	0.37 g	
100 g	„	„	„	„	— 82°	1.38 g	Naphtalin
100 g	„	„	„	„	— 89½°	1.05 g	
1 00	„	„	„	„	—108½°	0.62 g	



Die nebenstehende Figur zeigt den Gang der Löslichkeitskurven dieser Körper in der Nähe des Erstarrungspunktes des Lösungsmittels (vergl. *Compt. rend.* Juli 1895).

bei dem Erstarrungspunkte des Tetrachlorkohlenstoffes oder des Benzols.

Im Falle von Lösungen anorganischer Körper in demselben Lösungsmittel, scheint dagegen die Lösungserscheinung kompliziertere Verhältnisse darzustellen, denn in diesem Falle werden die Löslichkeitskurven durch geknickte Linien dargestellt. Bestimmungen in der Nähe des Erstarrungspunktes des Schwefelkohlenstoffes ergaben mir folgende Zahlen:

Lösungsmittel: Schwefelkohlenstoff.

100 g gesättigter Lösung enthalten bei	– 86½°	0.024 g	HgJ_2
100 g „ „ „ „	– 93°	0.023 g	
100 g „ „ „ „	– 116°	0.017 g	
100 g „ „ „ „	– 77°	4.84 g	Kryst. S
100 g „ „ „ „	– 84½°	4.46 g	
100 g „ „ „ „	– 89°	4.29 g	
100 g „ „ „ „	– 116°	2.99 g	
100 g „ „ „ „	– 95°	45.4 g	Br
100 g „ „ „ „	– 110½°	39.0 g	
100 g „ „ „ „	– 116°	36.9 g	
100 g „ „ „ „	– 80°	0.509 g	J [1]
100 g „ „ „ „	– 87°	0.440 g	
100 g „ „ „ „	– 92½°	0.391 g	
100 g „ „ „ „	– 94°	0.378 g	

Die verhältnismäſsig so beträchtliche Löslichkeit des Broms bei —116° erklärt sich sehr gut aus der Thatsache, daſs wir uns bei dieser Temperatur nur um 108.7° unter dem Schmelzpunkt dieses Körpers befinden. Nach dem SCHRÖDER-LE CHATELLIER'schen Gesetz müſste die Löslichkeit, in molekularem Ausdruck berechnet, bei —116° gleich der des Jods bei +5° sein, vorausgesetzt, daſs diese Lösungen rein physikalische sind.

Löslichkeitsbestimmungen von Zinntetrajodid in CS_2 ergaben folgende Zahlen:

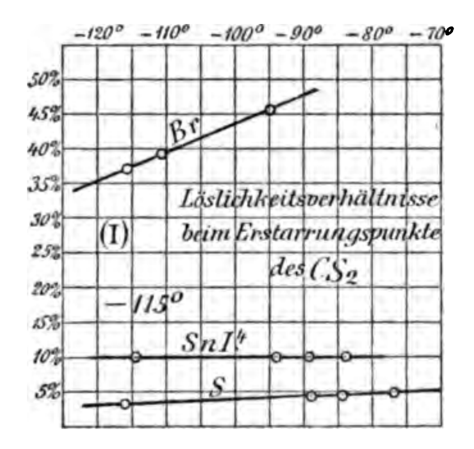
Lösungsmittel: Schwefelkohlenstoff.

100 g gesättigter Lösung enthalten bei	– 58°	16.27 g	SnJ_4
100 g „ „ „ „	– 84°	10.22 g	
100 g „ „ „ „	– 89°	9.68 g	
100 g „ „ „ „	– 94°	10.65 g	
100 g „ „ „ „	– 114½°	9.41 g	

Diese Zahlen beweisen (s. Fig. I), daſs zwischen —95° und —115° die Löslichkeitskurve parallel der Temperaturaxe verläuft, doch entspricht die Ordinate keiner molekularen Zusammensetzung. Aller-

[1] Letztere Zahlen wurden schon mitgeteilt: *Diese Zeitschr.* **6**, **405**.

dings ist es schwer, mit dem Zinntetrajodid befriedigende Resultate zu gewinnen. Bei diesen tiefen Temperaturen setzt sich aus der Lösung ein gelbes Pulver ab; aber man kann nicht entscheiden, ob



man es hier mit einer Adsorptionserscheinung oder mit einer Molekularverbindung zu thun hat. Giefst man die überstehende Flüssigkeit vorsichtig ab, und läfst die Temperatur des Gefäfses langsam steigen, so schmilzt das Pulver und Zinntetrajodid fällt in kleinen Krystallen aus, während zugleich eine ziemlich beträchtliche Menge Schwefelkohlenstoff frei wird.

Obgleich bei diesen anorganischen Verbindungen die Löslichkeitskurven nicht mehr krumme Linien sind, die asymptotisch verlaufen, ist es doch a priori anzunehmen, dafs sie sich ebenfalls über den Erstarrungspunkt des Lösungsmittels fortsetzen müssen. Auch in diesem Falle kann dieser Punkt nicht der Anfangspunkt der Löslichkeitslinie, und deswegen der Lösungserscheinung selbst, sein. Diese Annahme müfste experimentell bestätigt werden; da es aber praktisch kaum ausführbar sein wird, während langer Zeit Temperaturen von —120° bis —125° zu erhalten, mufs diese Untersuchung mit anderen Lösungsmitteln, als Schwefelkohlenstoff, weiter geführt werden. Da es andererseits schwierig sein wird, in kurzer Zeit gesättigte feste Lösungen zu erhalten, so könnte man die Löslichkeitskurve unterhalb des Erstarrungspunktes nur nach der Analogie bestimmen, — d. h. man mifst die Diffusionsgeschwindigkeit des Körpers oberhalb und unterhalb des Gefrierpunktes des Lösungsmittels, bestimmt dann die Löslichkeitskurve im flüssigen Zustande, und verlängert sie bis in den festen Zustand des Lösungsmittels

vermittelst nach den Diffusionsgeschwindigkeiten berechneten Ordinaten, — was thunlich ist, da die Diffusionsgeschwindigkeit proportional der Löslichkeit ist.

In Verfolg dieses Weges habe ich zur Orientierung einige Löslichkeitsbestimmungen von Jod in verschiedenen Lösungsmitteln ausgeführt. Da diese Bestimmungen aber auch in anderer Beziehung von Interesse sind, so teile ich sie schon jetzt hier mit.

Lösungsmittel: Benzol.

100 g gesättigter Lösung enthalten bei + 4.7°	8.08 g	Jod
100 g „ „ „ „ + 6.6°	8.63 g	
100 g „ „ „ „ +10.5°	9.60 g	
100 g „ „ „ „ +13.7°	10.44 g	
100 g „ „ „ „ +16.3°	11.23 g	

Lösungsmittel: Chloroform.

100 g gesättigter Lösung enthalten bei −49°	0.188 g	Jod
100 g „ „ „ „ −55½°	0.144 g	
100 g „ „ „ „ −60°	0.129 g	
100 g „ „ „ „ −69½°	0.089 g	
100 g „ „ „ „ −73½°	0.080 g	

Lösungsmittel: Äther.

100 g gesättigter Lösung enthalten bei − 83°	15.39 g	Jod
100 g „ „ „ „ − 90°	14.58 g	
100 g „ „ „ „ −108°	15.09 g	

Figur III stellt die Löslichkeitskurve des Jods in Chloroform, Figur II die in Benzol dar; diese letzte ist eine gerade Linie.

Die Löslichkeit beim Erstarrungspunkte des Benzols ist beträchtlich, was nach dem SCHRÖDER-LE CHATELLIER'schen Gesetz vorauszusehen war. Betrachtet man übrigens eine Reihe von Lösungsmitteln, so werden alle Löslichkeitskurven eines und desselben Körpers, des Jods z. B., in molekularem Verhältnis ausgedrückt, über einander liegen, und die Ordinate bei den Erstarrungspunkten wird daher einen um so gröfseren Wert haben, je höher der Schmelzpunkt des Lösungsmittels liegt. Dieses Gesetz kann jedoch in aller

Strenge nur bei rein physikalischen Lösungen angewandt werden, und wird also in Wirklichkeit nur in sehr beschränkten Fällen den Thatsachen entsprechen. Ein auffallendes Beispiel hierfür bietet die Lösung des Jods in Ather, da hier die Werte entschieden zu beträchtlich sind, um diesen Lösungsvorgang als eine rein mechanische Erscheinung auffassen zu können. Nur die chemische Anziehung zwischen Jod und Lösungsmittel kann hier die Ursache sein, dafs die Löslichkeit selbst bei so tiefen Temperaturen noch eine so beträchtliche bleibt. In diesem Falle haben wir vor uns eine Verbindung, die vielleicht keine Tendenz hat, bestimmten Verhältnissen zu entsprechen; — hier ist die chemische Anziehung so schwach, dafs die Kraft der Schwere imstande ist, die Bestandteile zu scheiden, — und deshalb kann man auch auf ihre Zusammensetzung nicht aus den Löslichkeitsverhältnissen schliefsen. Übrigens liefs sich eine chemische Verwandtschaft zwischen Jod und Äther voraussehen, da sein Analogon, das Brom mit Ather, eine beständige Verbindung bildet.[1]

Endlich, es sei noch auf die interessante Thatsache aufmerksam gemacht, dafs die Löslichkeitskurven des Jods in seinen verschiedenen Lösungsmitteln, beim Erstarrungspunkte derselben, sehr verschiedene Formen aufweisen werden. Vorläufig kann ich nur bemerken, dafs, während die Benzollösung bei 4.4—4.5° zu einer anscheinend homogenen und stark gefärbten festen Lösung erstarrt, so scheidet dagegen die Chloroformlösung, beim Erstarren, das Jod in glänzenden Blättchen aus, welche das vollkommen durchsichtige und nur schwach gefärbte festgewordene Lösungsmittel durchsetzen. In diesem letzteren Falle wird also die Kurve sehr wahrscheinlich gebrochen erscheinen, und a priori scheint es mir nicht unmöglich, dafs diese Erscheinung einer allgemeineren Regel entspricht.

Auch in dieser Richtung müssen die verschiedenen Lösungen individuell weiter studiert werden.

[1] Die Verbindung $C_4H_{10}O.3Br$, welche bei 0° entsteht und eine bei 22° schmelzende Substanz ist (Beilstein, *Handbuch*, 3. Aufl., 1, 294).

Lüttich, Institut de chimie générale, 28. September 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Oktober 1895.

Über das Nitroprussidnatrium.

Von

K. A. Hofmann.

(Mitteilung aus dem chem. Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.)

Dritte Abhandlung.

Am Schlusse meiner zweiten Mitteilung machte ich darauf aufmerksam, dafs Amido- und Sulfitprussidnatrium nicht wie das Nitroprussidnatrium zwei, sondern drei Atome Natrium an Cyan gebunden enthalten. Hierbei wurde die Frage berührt, ob in der Nitroprussidwasserstoffsäure selber noch ein drittes Wasserstoffatom anzunehmen sei, oder ob dieses durch einen Reduktionsprozess bei der Bildung der beschriebenen Derivate hinzugekommen sei.

Ich habe nun das quaternäre Nitroprussidnatrium dargestellt und genau untersucht, aufserdem aus Nitroprussidwasserstoff und verschiedenen Alkoholen esterartige Verbindungen erhalten; dieses experimentelle Material kann zwar mit der Annahme eines dritten Wasserstoffatoms im Nitroprussidnatrium vereint werden, zwingt aber nicht zu einer solchen.

Dafs sich Nitroprussidkalium und Nitroprussidnatrium mit Kali- resp. Natronlauge zusammengebracht intensiv rotgelb färben unter Bildung neuer charakteristischer Salze hat schon Playfair[1] beobachtet.

Er analysierte auch die erhaltenen Verbindungen und fand Zahlen, die z. B. für das Kalisalz auf die moderne Formel $FeCy_5NOK_2 + 2KOH + 4H_2O$ stimmen.

Seine Analyse des Natronsalzes ergab keine analoge Zusammensetzung und läfst sich überhaupt mit keiner chemisch möglichen Formel in Einklang bringen.

Ich habe nur das Natronsalz näher untersucht, da es weit besser krystalisiert als das Kalisalz.

---

[1] *Phil. Transakt.* (1849) 2, 477; *Phil. Mag.* [3] 36, 197 und *Journ. pr. Chem.* (1850) 2, 36 ff.

Zehn Gramm Nitroprussidnatrium werden in ca. 100 ccm Wasser gelöst und mit 30 ccm 15%iger Natronlauge vermischt. Die vorher matt gelbrote Lösung wird nun prachtvoll leuchtend rotgelb und zeigt wie das Ferridcyankalium die Eigenschaft, die Gefäſswände gelb zu tingieren. Während Nitroprussidnatrium durch Alkohol aus wässeriger Lösung nicht fällbar ist, bringt nunmehr dieser eine gelbe syrupförmige Abscheidung hervor. Um überschüssiges Natron zu entfernen, löst man in Wasser und fällt nochmals mit Alkohol. Dann stellt man zur Krystallisation in einen Vakuumexsiccator über Schwefelsäure.

Man vermeide bei all diesen Operationen das Eindringen von Kohlensäure oder eine über 15° steigende Temperaturerhöhung, da im ersteren Falle gewöhnliches Nitroprussidnatrium zurückgebildet wird, im letzteren aber nach einiger Zeit Zersetzung erfolgt zu Ferrocyannatrium unter Abscheidung von Eisenhydroxyd und Bildung von Natriumnitrit.

Alsbald scheiden sich aus der dickflüssigen Lösung prächtig gelbrote, dem Ferridcyankalium ähnlich sehende, oft ½ cm lange Tafeln ab. Herr Professor Muthmann hatte die Güte, die folgenden krystallographischen Daten festzustellen:

Krystallsystem monosymmetrisch. Nach der Symmetrieebene entwickelte dicke Tafeln, etwas nach der Vertikalaxe verlängert. Winkel β nach mikroskopischen Messungen 98°—100°. Formen (010) vorherrschend, (110), (011) und hier und da ($\bar{1}01$).

Sehr stark pleochroitisch, gelb und schön blutrot. Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene. Durch letztere tritt die stumpfe Bisectrix aus. Doppelbrechung ganz schwach. Die Axenebene bildet mit der c-Axe einen Winkel von ca. 19—21°.

In Wasser lösen sich die Krystalle sehr leicht mit intensiv rotgelber Farbe und zeigen die charakteristische Tinktion der Gefäſswände.

Schwefelammon färbt die Lösung nicht violett, sondern dunkelrot.

Die Analyse der zwischen Filtrierpapier getrockneten Krystalle führt zu der Formel $FeC_5N_6O_2Na_4H \cdot 10H_2O$:

	Berechnet:	Gefunden:	
Fe	11.1%	11.3	10.8%
N	16.6%	16.9	17.0%
C	11.8%	11.7%	
Na	18.2%	17.8	17.9%
H_2O	35.6%	35.3	35.8%
H	4.1%	4.4%	

Die Wasserbestimmung geschah durch Trocknen bei 110° bis zur Gewichtskonstanz. Es blieb ein gelbes Pulver, das sich in Wasser klar mit rotgelber Farbe auflöst, ohne Eisenoxyd zu hinterlassen, also keine tiefergreifende Zersetzung erfahren hatte. Die bei 110° entweichenden 10 Mol. Wasser sind also als Krystallwasser anzusehen. Trocknet man bei 140°, so gehen 38.0% Wasser fort, doch ist alsdann die Substanz auch fast vollständig zersetzt. Die Lösung in Wasser enthält massenhaft Ferrocyannatrium, Eisenoxyd bleibt ungelöst.

Zur Eisen- und Natriumbestimmung wurde die Substanz mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht, mit etwas Salpetersäure aufgenommen, dann mit Wasser verdünnt und durch Ammoniak in der Siedehitze Eisenhydroxyd gefällt.

Das Filtrat wurde nach Zusatz von etwas Schwefelsäure zur Trockne gebracht und durch Glühen das Natriumsulfat von den Ammonsalzen befreit.

Die Kohlenstoff- und die Stickstoffbestimmung geschah durch Verbrennen der mit Bleichromat gemischten Substanz, im letzteren Falle im Kohlensäurestrome, also nach der Methode von Dumas. Selbstverständlich wurden gut reduzierte Kupferspiralen vorgelegt.

Dem Natronsalz entspricht auch ein charakteristisches Silbersalz.

Um von vorn herein den Einwand auszuschliefsen, als sei dieses nur ein Gemenge von gewöhnlichem Nitroprussidsilber mit Silberoxyd, wurde der Silbernitratlösung Ammonnitrat (selbstredend völlig neutral) zugefügt, da dieses Silberoxyd zu lösen vermag. Beim Eingiefsen der Lösung des Natronsalzes fiel ein gelber, sich rasch absetzender Niederschlag aus.[1] Dieser wurde filtriert und mit etwas Wasser gewaschen. Viel Wasser färbt graubraun, doch kehrt die gelbe Farbe beim Trocknen über Schwefelsäure wieder, so dafs es scheint, als rühre diese Veränderung nur von einer Wasseraufnahme her.

Die Analyse der auf Thon lufttrockenen Verbindung führt zu der Formel $FeC_5N_6Ag_4O_2H + 2H_2O$:

	Berechnet:	Gefunden:
Fe	8.0%	8.4%
N	12.0%	11.7%
Ag	61.6%	61.4%
H_2O	5.1%	5.2%

[1] Nitroprussidsilber ist fleischfarben.

Die Analyse des bei 90° zur Gewichtskonstanz getrockneten Präparates ergab für $FeC_5N_6Ag_4O_2H$:

	Berechnet:	Gefunden:
C	9.0 %	9.2 %
N	12.6 %	13.0 %
H	0.15 %	0.2 %

Aus den Analysen des Natrium- und des sich davon ableitenden Silbersalzes geht hervor, dafs das Nitroprussidnatrium im stande ist, noch zwei Natrium- respektive Silberäquivalente anzulagern unter gleichzeitiger Aufnahme eines Atomes Sauerstoff. Ob das in der angeführten Formel hinzugezogene Wasserstoffatom wirklich vorhanden ist, läfst sich durch die Analyse nicht beweisen, da die 0.2 % Wasserstoff in dem bei 90° getrockneten Silbersalz innerhalb der Fehlergrenzen liegen. Wahrscheinlich gemacht wird allerdings die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe durch den Gewichtsverlust, den die vom Krystallwasser befreite Natriumverbindung bei 140° erleidet.

Wie kann man sich nun die Bindung der Metall- und Sauerstoffatome denken?

Von basischen Salzen im berechtigten Sinne dieses Wortes kann hier nicht die Rede sein. Denn Ätznatron und Silberoxyd sind typisch einsäurige Basen.

Molekulare Verbindungen von Natriumoxyd oder Silberoxyd mit Nitroprussidnatrium oder Nitroprussidsilber können unmöglich vorliegen, da, wie die Darstellung des Natronsalzes zeigt, dieses durch reines Wasser nicht zerlegt wird. Es kann beliebig oft in Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt werden, stets bleibt es in seiner Zusammensetzung ungeändert. Wäre das Natron locker gebunden, so müfste bei dem enormen Lösungsbestreben dieser Base eine Zersetzung in Natronlauge und das sekundäre Nitroprussidnatrium eintreten.

Für das Silbersalz läfst sich ganz analog schliefsen, dafs unter der Einwirkung des Ammonnitrates sekundäres Salz entstehen würde, wenn nicht eine entschiedene salzbildende Kraft entgegenwirkte.

Immerhin sind die beiden hinzugetretenen Metallatome nicht so fest gebunden, wie diejenigen des sekundären Salzes, Leitet man Kohlensäure durch die Lösung des quaternären Nitroprussidnatriums, so erfolgt alsbald eine Veränderung der Farbe von rotgelb nach

mattrot. Alkohol fällt alsdann Natriumkarbonat, während sekundäres Nitroprussidnatrium in Lösung bleibt.

Man könnte zunächst glauben, dafs die beiden hinzutretenden Metallatome sich an die Stickoxydgruppe des Nitroprussidnatriums bänden unter Hinzunahme eines Atomes Sauerstoff. Die gewöhnlich angenommene Nitrosogruppe könnte in folgender Weise reagieren:

$$-NO + Na_2O = -N\begin{matrix} \diagup ONa \\ \diagdown ONa \end{matrix}$$

Nach den Erfahrungen aber, die man über die Sauerstoffsäuren des Stickstoffes besitzt, würde eine solche Verbindung durch Wasser unter Abspaltung von Ätznatron in das primäre Salz übergeführt werden. Man wird daher annehmen müssen, dafs nur ein Natriumhydroxyd an die Stickoxydgruppe getreten sei, die drei anderen Metallatome sind dann an Cyan gebunden.

Weder Ferro- noch Ferridcyankalium sind im stande, weiteres Alkali zu binden, wie ich mich durch besondere Versuche überzeugte.

Setzt man zu einer konzentrierten Lösung von Ferrocyankalium starke Kalilauge, so fällt allerdings ein Salz aus, das sich in seinem Ansehen wohl unterscheidet vom bekannten Blutlaugensalz. Die Krystalle sind schön glänzende farblose Schuppen.

Die Analyse ergab für $FeCy_6K_4 \cdot 3H_2O$:

	Berechnet:	Gefunden:
Fe	13.3 %	13.1 %
N	20.0 %	20.0 %
H_2O	12.8 %	13.1 %

Daraus folgt, dafs trotz des veränderten Aussehens gewöhnliches gelbes Blutlaugensalz vorlag.

Aus einer Lösung von Ferridcyankalium fällt Kalilauge ein schön rotes Krystallpulver, dessen Analyse bewies, dafs unverändertes rotes Blutlaugensalz vorlag. Analyse für $FeCy_6K_3$:

	Berechnet:	Gefunden:
Fe	17.0 %	17.2 %
N	25.5 %	25.3 %
H_2O	0.0 %	0.3 %

Die Fähigkeit des Nitroprussidnatriums, zwei weitere Metallatome aufzunehmen, von denen vermutlich eines an Cyan tritt, führt zu der Annahme, dafs im Nitroprussidnatrium eine Cyangruppe

eine andere Rolle spielt als im Ferro- und Ferricyankalium die gesättigten Cyanreste. Am einfachsten würde sich dies erklären, wenn das Nitroprussidnatrium noch eine Blausäuregruppe enthielte, seine Formel mithin $FeCy_5\overset{Na_2}{\underset{NO}{H}}$ wäre.

Dann sollte aber ein tertiäres Salz darstellbar sein. Ich habe zahlreiche Versuche der Art angestellt, jedoch ohne Erfolg.

Beim Zusammenbringen von 1 Mol. Nitroprussidnatrium mit 1 Mol. Natriumhydroxyd in wässeriger Lösung und Verdunsten im Exsiccator scheidet sich zuerst das verhältnismäfsig schwerer lösliche sekundäre Natronsalz ab, während aus den Mutterlaugen quaternäres Salz krystallisiert.

Die Annahme eines dritten Cyanwasserstoffmoleküls im Nitroprussidwasserstoff ist daher unstatthaft. Doch kann man folgende Erwägung anstellen.

Es ist aus der organischen Chemie bekannt, dafs die Nitrosogruppe ein starkes Bestreben zeigt, in die Oximidogruppe überzugehen. So wird Methylacetessigester durch salpetrige Säure unter Kohlensäureabspaltung in Isonitrosomethylaceton übergeführt. Überhaupt nimmt die Nitrosogruppe mit Leichtigkeit ein neben ihr an demselben Kohlenstoffatom sitzendes Wasserstoffatom auf, um in die Isonitrosoform überzugehen. Nimmt man eine ähnliche Verschiebung auch in unserem Falle an, so würde aus $Fe\overset{Cy_5Na_2H}{\underset{NO}{}}$ entstehen $Fe\begin{matrix} Cy_5Na_2 \\ | \\ NOH \end{matrix}$ wohl unter gleichzeitigem Eintritt einer Cyanstickoxydbindung.

Da die Oximidogruppe verhältnismäfsig schwach saure Natur besitzt, so wäre auch verständlich, warum beim Neutralisieren der Nitroprussidwasserstoffsäure mit Alkali nur zwei Äquivalente Metall aufgenommen werden. Überschüssiges Alkali bildet dann in primärer Reaktion das tertiäre Salz $Fe\begin{matrix} Cy_5Na_2 \\ | \\ NONa \end{matrix}$, welches sogleich ein Molekül Natriumhydroxyd aufnimmt, so dafs das quaternäre Salz $Fe\begin{matrix} Cy_5Na_3 \\ OH \\ NONa \end{matrix}$ entsteht.

Dafs der Übergang des sekundären Salzes in das quaternäre unter erheblichen Bindungsänderungen vor sich geht, läfst sich schon äufserlich aus dem auffallenden Umschlag der Färbung von mattem Gelbrot in leuchtendes intensives Rotgelb schliefsen.

Aus den organischen Oximen läfst sich durch Säuren Hydroxylamin abspalten; gleiches könnte man nun bei der Zersetzung des Nitroprussidwasserstoffes erwarten. Doch erfolgt diese erst, wenn man die Substanz mit Salzsäure im Einschmelzrohr auf 130—140° erhitzt. Sollte nun aus dem Körper $Fe \begin{matrix} Cy_5H_2 \\ | \\ NOH \end{matrix}$ Hydroxylamin austreten, so müfste zu dem Eisencyanrest Sauerstoff treten, analog wie Acetoxim in Aceton und Hydroxylamin zerfällt. Es entstände also gleichzeitig eine Ferriverbindung. Giebt man nun zu einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung von Ferridcyankalium salzsaures Hydroxylamin und dann Ferrichlorid, so tritt sofort ein intensiv blauer Niederschlag auf, ein Beweis, dafs das Hydroxylamin in saurer Lösung eine der beiden Ferriverbindungen reduziert hat, wobei es natürlich selber oxydiert wird. Man kann also nicht erwarten, dafs aus Nitroprussidnatrium, wenn ihm die Oximidoformel zukommt, Hydroxylamin abspaltbar ist. Die in der organischen Chemie zum Nachweis einer Oximidogruppe dienenden Reagentien, wie Essigsäureanhydrid, Benzylchlorid, Acetylchlorid, blieben bei gewöhnlicher Temperatur wirkungslos, während beim Erwärmen blaue Zersetzungsprodukte entstanden.

M. Freund hat vor längerer Zeit[1] die von Buff[2] dargestellten vermeintlichen Ester der Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure als salzsaure Imidoäther von der Formel

$$H_4FeC_6{(NH)_6 \atop (OC_2H_5)_6} \cdot 2\,HCl \text{ u. } H_3FeC_6{(NH)_6 \atop (OC_2H_5)_6} \cdot 2HCl$$

angesprochen. Diese Verbindungen entstehen durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die absolut alkoholische Lösung von Ferroresp. Ferricyanwasserstoffsäure. Sie sind sehr zersetzlich und gehen schon beim Trocknen unter Verlust von Alkohol und Chlorwasserstoff in die zu Grunde liegenden Säuren über. Am Schlusse seiner interessanten Publikation[1] erwähnt Freund noch, dafs er auch die Nitroprussidwasserstoffsäure in den Kreis der Untersuchung gezogen

[1] *Ber. deutsch chem. Ges.* **21.** 936.

[2] *Ann. Chem. Pharm.* **91,** 253.

habe. Gemäfs einer mir brieflich gemachten freundlichen Mitteilung ist aber der Verfasser durch anderweitige Inanspruchnahme verhindert, die bezüglichen Versuche weiterzuführen.

Ich übergofs fein gepulvertes, krystallwasserhaltiges Nitroprussidnatrium mit dem zwanzigfachen Gewichte reinen Methylalkohols und leitete unter Eiskühlung Chlorwasserstoff ein, bis die Lösung an der Luft stark rauchte. Nach eintägigem Stehen unter Luftabschlufs bei gewöhnlicher Temperatur war ein pulveriger Niederschlag von Chlornatrium und eine gelbrote Lösung entstanden. Diese wurde filtriert und im Vakuum erst über Ätzkali, dann über Schwefelsäure konzentriert. Es schieden sich rote körnige Krystalle ab, die unter möglichstem Ausschlufs von Wasserdampf rasch auf Thon im Exsiccator getrocknet wurden. Läfst man nämlich das Präparat feucht an der Luft liegen, so färbt es sich alsbald grün. Das zwei Stunden über Schwefelsäure und dann zwei Stunden über Ätznatron bei gewöhnlicher Temperatur und bei gewöhnlichem Druck getrocknete, rot gefärbte Krystallpulver zeigt diese Veränderlichkeit nicht mehr.

Die Analyse ergab für $FeCy_5NOCH_3H_2 + 2H_2O$:

Gefunden:		Berechnet:	
Fe	20.5 %	Fe	20.8 %
C	26.4 %	C	26.8 %
H	3.3 %	H	3.3 %

Zur Prüfung auf Chlorwasserstoff wurde die Substanz mit dem 15fachen Gewicht einer Mischung von 9 Tln. Soda und 1 Tl. Kaliumnitrat geschmolzen, bis die Gasentwickelung nachgelassen hatte. Nach dem Aufnehmen mit Wasser und Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure wurde mit Silbernitrat versetzt. Die auftretende, sehr schwache Trübung wurde auf gewogenem Filter gesammelt. Auf Chlor berechnet ergaben sich 0.4 und 0.5 %.

Dieser Chlorgehalt ist demnach als eine Verunreinigung wohl durch anhaftendes Chlormethyl zu betrachten, wofür auch ein der Substanz anhaftender, schwach stechender Geruch spricht.

Bei schärferem Trocknen, z. B. im Vakuum über Ätzkali, verliert sich zwar dieser, doch zeigt sich alsdann auch ein Defizit im Kohlenstoffgehalte.

Löst man aber die zuerst ausgeschiedenen Krystalle in Methylalkohol und konzentriert über Schwefelsäure, bis wieder Krystallisation erfolgt, so erhält man den Körper völlig chlorfrei. Auf Thon

über Ätznatron während zweier Stunden getrocknete Substanz ergab für $FeCy_5NOCH_3H_2 + 2H_2O$:

	Berechnet:	Gefunden:
Fe	20.8 %	21.0 %
C	26.8 %	27.1 %
H	3.3 %	3.3 %
N	31.2 %	31.1 %

Diese Krystalle waren in Wasser leicht löslich mit rotstichig gelber Farbe, ebenso in verdünnter Natronlauge. Diese Lösung gab mit Schwefelammon die charakteristische blauviolette Farbe, die Nitroprussidnatrium mit den Alkalisulfiden zeigt.

In ganz analoger Weise wurde eine Äthylverbindung erhalten. Diese krystallisierte in kleinen glänzenden, hellroten doppelbrechenden Blättchen. Auf porösem Thon und dann eine Stunde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergab für $FeCy_5NOC_2H_5H_2 + 3H_2O$:

	Gefunden:	Berechnet:
Fe	18.7 %	18.6 %
C	27.8 %	27.9 %
H	4.4 %	4.3 %

Beim Liegen an der Luft ist die anfangs noch Chloräthyl enthaltende Äthylverbindung unter Grünfärbung leicht zersetzlich. Mit Alkalikarbonat und Schwefelammon gab sie die Nitroprussidreaktion.

Die Propylverbindung wurde nach demselben Verfahren wie die vorhergehenden erhalten. Sie krystallisiert leichter und stellt hellrote, an der Luft schnell grün anlaufende Krystallaggregate dar. Zur Analyse wurde zunächst auf Thon, dann eine Stunde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet für $FeCy_5NOC_3H_7H_2 + 3H_2O$:

	Berechnet:	Gefunden:
Fe	18.0 %	18.3 %
C	30.9 %	31.0 %
H	4.1 %	4.2 %

Die verhältnismäfsig geringe Beständigkeit der besprochenen Alkoholverbindungen erinnert zunächst an die von Freund beschriebenen Imidoäther der Ferro- und der Ferricyanwasserstoffsäure. Doch ist zunächst der anfänglich gefundene Chlorgehalt viel zu gering, als dafs er irgend einer rationellen Formel entspräche, aufserdem läfst er sich durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol

vollständig entfernen. Sodann trifft bei den Präparaten FREUND's auf jede Cyangruppe ein Alkoholmolekül, bei den von mir dargestellten aber auf 5 Cyangruppen nur ein Alkoholrest. Ich glaube daher diesen als an die Stickoxydgruppe gebunden annehmen zu dürfen. In den oben angeführten Formeln ist dieser Anschauung bereits Rechnung getragen worden, sie stellen die Reaktion gleichsam als eine Esterbildung zwischen der Oximidogruppe und den betreffenden Alkoholen dar.

Dafs meine Alkoholverbindungen keine Analoga der von FREUND aufgefundenen Imidoäther sind, rührt wohl zunächst daher, dafs ich eine geringere Menge von Chlorwasserstoffgas anwandte. Ob sich aus dem Nitroprussidwasserstoff unter anderen Bedingungen wirkliche analoge Imidoäther erhalten lassen, will ich nicht entscheiden, um so weniger als solche für die charakteristische Stickoxydgruppe belanglos wären.

Soviel zu Gunsten der Oximidoformel $FeCy_5NOHH_2$.

Nimmt man die analytisch fast gleichbedeutende Formel von GERHARDT, nämlich $FeCy_5NOH_2$ an, so ist zwar die Bildung der eben beschriebenen Alkoholverbindungen weniger leicht zu erklären, aber es läfst sich alsdann zwischen Ferrocyannatrium, Sulfitprussidnatrium und quaternärem Nitronprussidsalz eine merkwürdige Analogie aufstellen, die ohne weitere Erläuterung aus den Formeln sich ergiebt: $FeCy_5Na_3.NaCy$ — $FeCy_5Na_3.Na_2SO_3$ — $FeCy_5Na_3.NaNO_2$. Bei letzterer Verbindung ist in den vorhin gebrauchten Formeln das analytisch nicht zu beweisende Wasserstoffatom weggelassen.

In der alsbald erscheinenden Schlufsabhandlung werde ich einige weitere, bisher unbekannte Reaktionen der Nitroprusside besprechen und die eben nur berührten theoretischen Gesichtspunkte näher ausführen.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. November 1895.

Neue Darstellungsmethoden des Phenylesters der Eisentetranitrososulfosäure.

Von

K. A. Hofmann und O. F. Wiede.

(Mitteilung aus dem chem. Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.)

Dritte Mitteilung.

Wir haben vor kurzem eine neue Darstellungsweise von Estern der Eisentetranitrososulfosäure beschrieben.[1] Es gelang uns durch Einleiten von Stickoxyd in ein wässeriges Gemisch von Eisenhydroxydul und Äthylmerkaptan den früher von Pavel[2] durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Kalisalz der Eisentetranitrososulfosäure dargestellten Äthylester dieser Säure in befriedigender Ausbeute zu erhalten. Wiederholte Versuche ergaben schliefslich eine Maximalausbeute von 37 g aus 25 g Ester Merkaptan und 225 g Eisenvitriol. In analoger Weise vermochten wir das bis dahin noch unbekannte Dinitrosoeisenphenylmerkaptid aus seinen Komponenten aufzubauen. Die Bildung von Phenyldisulfid verminderte hier die Ausbeute derart, dafs wir nur im stande waren, den Schmelzpunkt (179°) und die Zusammensetzung durch eine vollständige Analyse festzustellen.

In letzter Zeit fanden wir nun, dafs bei der Einwirkung sowohl von Phenylhydrazin, als auch von Diazobenzolnitrat auf das Kalisalz der Eisenheptanitrososulfosäure der Phenylester der Tetrasäure $C_6H_5SFe(NO)_2$ auf verhältnismäfsig glatte Weise entsteht. — Mischt man reines Phenylhydrazin mit dem erwähnten trockenen Kalisalz $Fe_4(NO)_7S_3K + H_2O$, so findet eine sehr lebhafte Reaktion statt Unter heftigem Aufschäumen entweicht Stickstoff und tritt ein intensiver Geruch nach Thiophenol auf, das bei der hohen Temperatur verdampft. Im Rückstande verbleibt hauptsächlich Eisenoxyd neben undefinierbaren Harzen. Um die Reaktion zu mäfsigen wirkten wir in der Folge mit berechneten Mengen Phenylhydrazin (7 Mol.) einmal auf die wässerige, dann auch auf die alkoholische

[1] *Diese Zeitschr.* **9**, 300.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1882), 2607.

Lösung des Heptasalzes (1 Mol.) ein. Trotz der Verdünnung durch die angewandten Lösungsmittel ist es zweckmäfsig, unter stetiger Eiskühlung zu arbeiten. Alsbald nach Zugabe des Phenylhydrazins tritt schwache Gasentwickelung ein. Nach ungefähr 2 Tagen ist die Reaktion beendet und an Stelle des charakteristischen Kaliumheptasulfonates krystallisieren aus der alkalisch reagierenden Flüssigkeit braune glänzende Blättchen aus, vermischt mit braunem, amorphen Eisenoxyd. Man nimmt in wenig heifsem Benzol auf, filtriert und läfst durch Abkühlen krystallisieren. Das entstehende krystallinische Produkt zeigt den Schmelzpunkt 179°. Die Kontrolle für die Reinheit läfst sich übrigens hier durch den Schmelzpunkt nicht mit der gewohnten Sicherheit führen. Es zeigt sich nämlich, dafs heifser Alkohol oder Aceton geringe Mengen von Phenyldisulfid (Schmelzpunkt 60°) ausziehen, trotzdem die Schärfe des Schmelzpunktes keine Beimengung verriet. Man erhält infolge dessen leicht ein gewisses Plus an Kohlenstoff. Über Schwefelsäure im Vakuum 1 Stunde getrocknet ergab die Substanz bei der Analyse die Formel $C_6H_5SFe(NO_2)$:

	Gefundene Prozente	Berechnete Prozente
Fe	25.3	24.9
N	12.5	12.4
S	—	14.2
C	33.3, 33.3, 33.5	32.0
H	2.38, 2.3, 2.4	2.2

Zur Eisenbestimmung wurde die Verbindung mit rauchender Salpetersäure zersetzt und das Eisen mit Ammoniak zur Fällung gebracht. Beim einfachen Glühen der Substanz ist dieselbe zu flüchtig, und gehen daher Eisenoxydflocken in grofser Menge fort. Die Stickstoffbestimmung, sowie die Kohlenstoffbestimmung geschah durch Verbrennen im Rohr. Bei der Kohlenstoffbestimmung war das Kupferoxyd mit grobkörnigem Bleichromat gemischt, um etwaige Sauerstoffverbindungen des Schwefels zurückzuhalten. Um das Übergehen höherer Stickoxyde zu vermeiden, waren 2 gut reduzierte Kupferspiralen vorgelegt. Aufserdem war die Substanz im Schiffchen innig mit Bleichromat gemengt. — Auffallend war, dafs zu den Verbrennungen kein Rohr zweimal benutzt werden konnte, da nach jeder Verbrennung beim Erkalten dasselbe an der Stelle des Schiff-

chens zersprang. Es ist dies wohl auf eine teilweise Flüchtigkeit der Verbindung zurückzuführen, wie man denn auch jedesmal einen Anflug von Eisenoxyd an den Glaswandungen beobachten konnte.

Es liegt in obiger Verbindung also der Phenylester der Tetrasäure vor, trotzdem sich dieses aus Alkohol erhaltene Präparat durch sein Aussehen, braune Krystallplättchen, unterschied von den aus wässeriger Lösung erhaltenen schwarzen blätterigen Krystallen.[1] Es kann also der Phenylester auch im reinen Zustande je nach der Darstellungsweise glänzend braune, oder glänzend schwarze Plättchen bilden, die aber den gleichen Schmelzpunkt besitzen, auch hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Benzol keinen Zweifel an der Identität zulassen. Wahrscheinlich hängt die Verschiedenheit der Färbung mit dem ausgeprägten Dichtroismus, der der ganzen Klasse der Nitrosoeisenverbindungen eigen ist, zusammen.

Die Reaktion des Phenylhydrazins mufste zunächst befremden, doch fanden wir bald eine befriedigende Aufklärung ihres Verlaufes.

Bringt man nämlich Diazobenzolnitrat in äquimolekularer Menge zu dem Kalisalz der Eisenheptanitrososulfosäure, so entsteht in guter Ausbeute der mehrfach erwähnte Phenylester. 12 g reines krystallisiertes Diazobenzolnitrat werden allmählich zu der berechneten Menge Kaliumeisenheptasulfonat in abs. Alkohol hinzugefügt. Trotz guter Eiskühlung findet alsbald Gasentwickelung statt. Es entweicht Stickstoff und nach wenigen Minuten fällt ein Gemenge von Eisenoxyd und dem krystallisierten Nitrosoeisenphenylmerkaptid aus. Der Niederschlag wird mit heifsem Alkohol extrahiert und dann in siedend heifsem Benzol gelöst. Beim Erkalten krystallisierten braune, glänzende Plättchen aus, die bei 179° schmolzen und, über Schwefelsäure während einer Stunde im Vakuum getrocknet, bei der Analyse 25.4 °/₀ Fe ergaben. Für $C_6H_5SFe(NO)_2$ folgen 24.9 °/₀ Fe.

Aus dem Kalisalze der Heptasäure ist also durch Einwirkung von Diazobenzolnitrat der Phenylester der Tetrasäure entstanden. Nun hat LEUCKART[2] eine interessante Darstellungsweise von Thiophenolen gefunden, die darauf beruht, dafs aus Diazobenzolchlorid und xanthogensaurem Kali unter Stickstoffentwickelung der Xanthogensäurephenylester gebildet wird, der dann beim Kochen mit alkoholischem Kali in Kohlenoxysulfid und in Thiophenol sich spalten läfst.

---

[1] *Diese Zeitschr.* 9, 302.
[2] *Journ. pr. Chem.* (1890) 41, 186.

Mit Vorteil läfst sich das xanthogensaure Kali ersetzen[1] durch das aus Schwefelkohlenstoff und Kali hergestellte Dithiokarbonat. Dies liefert mit Diazobenzolchlorid $CO(SC_6H_5)_2$ und dies beim Verseifen Thiophenol. Aus Thiosulfaten und Diazobenzolsalzen entstehen ölige Produkte, die beim Verseifen in Thiophenol und Sulfite zerfallen. Aus diesen Beispielen geht hervor, dafs an Schwefel gebundenes Kalium bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid gegen den Phenylrest unter Stickstoffabspaltung ersetzbar ist.

In unserem Falle sollte aus Kaliumheptasulfonat und Diazobenzolsalz der Phenylester der Heptasäure entstehen. Nun hat aber bereits Pavel gefunden, und wir konnten diese Beobachtung bestätigen, dafs die Salze der Heptasäure durch Jodäthyl zersetzt werden. Wirkt man mit Alkali auf das Heptasalz ein, so entsteht daraus Tetrasalz und dies giebt mit Jodäthyl leicht den Äthylester. Es scheint, als ob der Aufbau des Heptasäuremoleküls den Eintritt umfangreicherer Reste an Stelle des Säurewasserstoffs nur unter gleichzeitiger Sprengung des Moleküls zuliefse. Da nun bei der von Pavel studierten Aufspaltung der Heptasäure durch Einwirkung von Alkali Tetrasalz entsteht, so dürfte die Bildung eines Phenylesters der Tetrasäure bei Verwendung von Diazobenzolnitrat wohl erklärt sein.

Dafs Phenylhydrazin bei Gegenwart der zahlreichen Nitrosogruppen der Heptasäure vorübergehend in Diazobenzol, wohl durch einen Oxydationsvorgang auf Kosten eines Teiles der Heptasäure, verwandelt werden kann, erscheint uns möglich, und so wäre ein Zusammenhang zwischen den beiden eben beschriebenen Bildungsweisen des Dinitrosoeisenphenylmerkaptids gefunden. Zum Schlusse möchten wir noch die Molekulargewichtsbestimmung unseres nunmehr leicht erhältlichen Körpers anfügen. Zwar löst sich unser Ester in kaltem Benzol nur schwer, doch konnten wir zu befriedigenden Resultaten gelangen:

Lösungsmittel		Angewandte Substanz	Depression
29.43 g	x_1	0.0714	0.029°
Benzol	x_2	0.1626	0.068°

Molekulargewichte: $x_1 = 418$, $x_2 = 406$.

[1] Lustig, *Chem. Ber.* (1891), 565 R. Daccomo, *Centralbl.* (1891) 2, 657.

Eine nochmalige Bestimmung mit sorgfältigst gereinigtem Material ergab:

Lösungsmittel		Angewandte Substanz	Depression
23.33 g Benzol	x_1	0.2893	0.147°
	x_2	0.3185	0.162°

Molekulargewicht: $x_1 = 422$, $x_2 = 420$.
Berechnetes Molekulargewicht für $[C_6H_5SFe(NO)_2]_2 = 450$.

Also auch dieser Ester besitzt wie der Äthylester[1] in Benzollösung ein doppelt so grofses Molekül, als wir in unseren Analysenformeln angeben. Indessen haben die Doppelformeln, soweit es sich um die bis jetzt bekannten Reaktionen dieser Körper, wie auch der Tetrasäure selber handelt, keinen Vorteil vor den einfachen voraus.

[1] *Diese Zeitschr.* **9**, 299.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Dezember 1895.

Referate.

Die Chemie bei der Temperatur des elektrischen Lichtbogens.

Von Fr. Heusler.

Mit 4 Figuren im Text.

Es ist bekannt, daſs bis vor kurzem die höchste für wissenschaftliche wie industrielle Zwecke erreichbare Temperatur bei etwa 2000° lag. Die Idee, eine weitere Steigerung dieser Grenze durch die Benutzung der Wärme des elektrischen Flammenbogens zu erzeugen, ist nicht neu (s. u.). Aber erst der neuesten Zeit ist es vorbehalten geblieben, diese Idee voll auszunutzen und insbesondere Apparate zu konstruieren, welche ein bequemes Experimentieren und damit ein systematisches Studium der bei so hohen Temperaturen verlaufenden chemischen Vorgänge erlauben. Man verdankt diesen Fortschritt dem französischen Chemiker H. Moissan, welcher infolge seiner Versuche zur künstlichen Darstellung des Diamanten das Problem der Erzeugung höchster Temperaturen sich stellte und löste.

Elektrische Öfen nach Moissan.

Das Prinzip der Moissan'schen Öfen besteht darin, daſs die zu erhitzende Substanz in einem möglichst kleinen, von feuerfestem Material eingeschlossenem Raume der Wirkung eines kräftigen elektrischen Flammenbogens ausgesetzt wird. Dabei ist indes, und das ist das Wesentliche an der ganzen Einrichtung, die Anordnung so getroffen, daſs die Substanz nicht im Flammenbogen, sondern auſserhalb desselben sich befindet. Die Wirkung auf die Substanz ist also eine rein thermische, nicht gleichzeitig elektrolytische; auch wird die Einwirkung der im Flammenbogen stets befindlichen Dämpfe von Kohlenstoff und anorganischen Verbindungen auf die Substanz, welche erhitzt werden soll, vermieden. Schlieſslich sind die Elektroden beweglich, was, wie wir sehen werden, ein sehr wesentlicher Umstand ist, der es erlaubt, während der Dauer eines Versuches die Stromstärke und damit die Temperatur konstant zu erhalten.

Moissan (*Ann. Chim. Phys.* [7] **4**, 365) hat seinem Ofen für verschiedene Zwecke verschiedene Formen gegeben, welche wir nunmehr näher betrachten müssen.

1. Der elektrische Ofen aus gebranntem Kalk ist die älteste dieser Formen (*Compt. rend.* **115**, 988). Die Anordnung des Ofens, welcher im wesentlichen aus zwei auf einander passenden Kalkplatten besteht, geht aus Fig. 1 hervor.



Fig. 1.

Die untere dieser Platten ist ausgehöhlt und nimmt einen kleinen Kohletiegel auf, in welchem sich die zu erhitzende Substanz befindet. Die Elektroden werden durch zwei in die Kalkplatten eingebohrte Kanäle eingeführt. Die Dimensionen des Apparates richten sich nach der Stromstärke. Bei einem Strom von 35—40 Amp. und 55 Volts ist der untere Kalkblock 16—18 cm lang, 15 cm breit und 8 cm hoch; der Deckel hat die gleichen Dimensionen, doch eine Höhe von nur 5—6 cm. Wendet man einen Strom von 450 Amp. und 75 Volt an, so beträgt die Länge des Ofens 22—25 cm.

Die Elektroden sind Kohlenstäbe, welche möglichst aschefrei sein müssen. Zu ihrer Herstellung wird Retortenkohle gepulvert, zur Entfernung des Eisens, welches dieselbe enthält, mit Säuren gewaschen, sodann calciniert und mit Theer zu Cylindern geformt. Die letzteren werden einem hohen Druck ausgesetzt, getrocknet und geglüht. Der Aschegehalt der Elektroden darf höchstens 1 °/₀ betragen. Die Dimensionen der Elektroden entsprechen denen des Ofens. Für den erwähnten kleineren Ofen benutzt Moissan Elektroden von 20 cm Länge und 12 mm Durchmesser.

Die aus Retortenkohle gefertigten Tiegel werden auf eine Unterlage von Magnesia gestellt, da eine Berührung derselben mit dem Kalk die Bildung von Calciumkarbid zur Folge haben würde.

Bei der Ausführung eines Versuches stellt man die eine Elektrode so, daſs ihre Spitze genau in der Mitte des Ofens steht, während die Spitze der anderen Elektrode etwa 2—3 cm entfernt ist. Man läſst nun den elektrischen Strom zutreten und bewirkt durch allmähliches Nähern der zweiten Elektrode an die erste die Bildung des Flammenbogens.

Alsbald bemerkt man einen starken Blausäuregeruch, welcher daher stammt, daſs der im Apparat befindliche Wasserdampf mit der heiſsen Kohle Acetylen und, nach der Berthelot'schen Synthese, weiterhin Blausäure bildet. Infolge dessen hat zu Beginn das von dem Ofen ausgestrahlte Licht eine schöne Purpurfarbe, welche indes bald verschwindet.

Nach einiger Zeit muſs man die Elektrodenspitzen weiter von einander entfernen, das ist in besonders starkem Maſse der Fall, wenn sich im Inneren des Ofens Metalldämpfe, welche die Elektricität gut leiten, z. B. Aluminiumdampf, bilden. Die Entfernung beider Spitzen, welche so reguliert wird, daſs Voltmeter und Ampèremeter konstant bleiben, kann dann auf 5—6 cm steigen.

Allmählich werden die Elektroden glühend und mächtige Flammen schlagen aus den beiden Öffnungen des Ofens heraus, welche die sich verflüchtigenden

Bestandteile des Ofens bezw. der in den Tiegel eingesetzten Substanz mit sich führen.

Während die mit dem Flammenbogen in Berührung kommenden Wände des Kalkofens schmelzen, hat der Kalk ein so geringes Wärmeleitungsvermögen, dafs man den Ofen aufsen während des Versuches mit der Hand anfassen kann. Das kommt natürlich dem Zweck, die Wärme auf einen kleinen Raum zu konzentrieren, sehr zu statten. Versuche, Öfen von Magnesia und Kohle statt von Kalk zu benutzen (wobei natürlich in letzterem Falle die Elektroden durch Magnesia isoliert werden), haben ungünstigere Resultate gegeben, weil diese Materialien zu gute Wärmeleiter sind.

Beim Arbeiten mit dem elektrischen Ofen mufs der Experimentator die Augen durch schwarze Gläser schützen, auch ist durch Ventilation des Laboratoriums die schädliche Wirkung des dem Ofen entströmenden Kohlenoxydgases zu beseitigen.

2. Der elektrische Ofen aus Calciumkarbonat bietet den Vorteil, dafs dieses Material, im Gegensatz zum gebrannten Kalk in beliebig grofsen Stücken zu haben und leichter zu bearbeiten ist. Die Form des Ofens ist durchaus ähnlich dem erst beschriebenen. Die Ofenteile müssen natürlich vor dem Gebrauch sorgfältig getrocknet werden. Trotzdem kommt es häufig vor, dafs dieselben beim Anheizen des elektrischen Ofens springen. Um diesem Übelstande vorzubeugen, legt man um Fufs und Deckel je ein eisernes Band.

Der leicht in grofsen Dimensionen herstellbare Ofen aus Calciumkarbonat hat Moissan insbesondere dazu gedient, Versuche mit sehr starken elektrischen Strömen, also sehr hohen Temperaturen anzustellen. Dabei darf man nun den inneren Hohlraum des Ofens nicht zu klein machen, weil in diesem Falle bei der hohen Temperatur der Kalk schmilzt, lebhaft verdampft und, indem auch noch die Dissoziation des noch unzersetzten Teiles des Calciumkarbonates hinzukommt, schliefslich ein Emporheben des Deckels und damit eine Unterbrechung des Experimentes eintreten kann. Man vermeidet diese Übelstände dadurch, dafs man den geräumigen inneren Hohlraum, welcher die Gestalt eines Parallelopipeds erhält, mit vier abwechselnden, etwa 1 cm dicken Schichten von Magnesia und Kohle auskleidet, so zwar, dafs eine Berührung der Kohle mit dem Calciumkarbonat ausgeschlossen ist.

Die zu diesem Zwecke benutzte Magnesia bedarf einer besonderen Reinigung, damit sie nicht infolge der Anwesenheit von Verunreinigungen schmilzt. Man calciniert zu dem Zwecke Magnesiumkarbonat mehrere Stunden im Perrot'schen Ofen und digeriert die erkaltete und gepulverte Masse mit Ammoniumkarbonat. Nach erfolgtem Auswaschen calciniert man abermals bei der höchsten in einem guten Windofen erreichbaren Temperatur. Die erhaltene, mit Wasser befeuchtete Masse wird in Holzformen zu Platten geprefst, welche man gelinde trocknet und dann in einer Muffel brennt. Im elektrischen Ofen wird diese Magnesia krystallinisch, schmilzt aber nicht. Will man in diesem Ofen die Flüchtigkeit von Körpern feststellen, so führt man ein Gefäfs aus Kupferblech ein, in welchem während des Versuches kaltes Wasser zirkuliert. Daran kondensieren sich dann die Dämpfe.

3. Elektrische Röhrenöfen (s. Fig. 2). Der elektrische Ofen aus Calciumkarbonat hat den Nachteil, dafs sich während des Versuches konstant

Kohlensäure und auch etwas Wasserdampf aus der Ofenwand entwickeln; infolge dessen ist die Substanz mit Kohlenoxyd und Wasserstoff in Berührung. Will man diese Gase vermeiden und doch die Vorteile des Calciumkarbonats benutzen, so bedient man sich des Röhrenofens, dessen Einrichtung aus Fig. 2 erhellt.

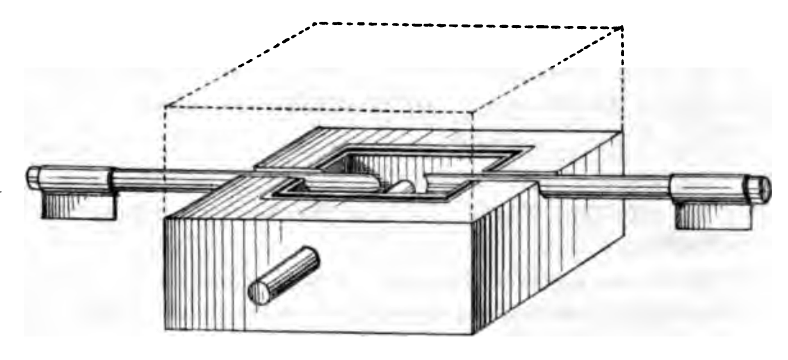


Fig. 2.

Der innere Hohlraum des Ofens ist mit abwechselnden Schichten von Magnesia und Kohle ausgekleidet, die zu erhitzende Substanz wird in ein Rohr aus Kohle gefüllt, welches unter hohem Druck geprefst wurde. Will man die direkte Berührung der Substanz mit Kohle vermeiden, so kleidet man dieses Rohr innen mit Magnesia aus. Die Verflüchtigung dieses Oxydes bei sehr hohen Temperaturen setzt allerdings der Benutzbarkeit eines mit Magnesia ausgekleideten Rohres eine Grenze.

Will man diesen Ofen zur Herstellung von Metallen benutzen, so giebt man dem Rohr zweckmäfsig eine geneigte Lage; man füllt oben das Gemisch von Oxyd und Kohle kontinuierlich ein und sammelt das unten ausfliefsende Metall (bezw. Metallkarbid) in einem Tiegel.

Die Röhren aus Kohle können beiderseits durch Stopfen aus Magnesia, in welche Glasröhren eingelassen sind, verschlossen werden. Diese Stöpsel werden mit feuchter Magnesia oder Wasserglas gedichtet und man ist so im Stande beliebige Gasströme auf die erhitzte Substanz einwirken zu lassen.

4. Schliefslich ist noch zu erwähnen, dafs bei sehr grofsen Dimensionen des elektrischen Ofens mehr als ein Paar Elektroden angewandt werden können. Handelt es sich dabei um Herstellung von Metallen, z. B. Chrom, in gröfserem Mafsstabe, so giebt man der Sohle des Ofens eine geneigte Lage, so dafs an der tiefsten Stelle das flüssige Metall sich ansammelt.

Man weifs noch nicht, wie hoch die Temperatur ist, welche der elektrische Ofen zu erzeugen erlaubt. Doch schätzt Moissan die höchste erreichbare Temperatur auf 3500° im Minimum.

Andere Formen von elektrischen Ofen.

Es wurde schon oben hervorgehoben, dafs der Gedanke der elektrischen Flammenbogen zur Wärmeerzeugung zu benutzen nicht neu ist. Indes befand sich bei den früheren Anwendungen dieses Prinzips die Substanz im Flammenbogen selbst und die elektrische Wirkung war mit der thermischen verbunden.

Das war der Fall bei den ersten Versuchen von Depkez (*Compt. rend.* [1849] **28**, 755 und **29**, 48, 545, 712) und bei dem bekannten Apparat von Siemens, welcher einen Kohletiegel als die eine und einen in diesen eingeführten Kohlestab als zweite Elektrode benutzte.

In neuerer Zeit ist nun in der Industrie ein elektrischer Ofen zur Anwendung gelangt, welcher in wenig abweichender Ausführung von Cowles und von Acheson benutzt worden ist (vergl. unten). Der Ofen besteht aus einem rechteckigen, aus feuerfesten Steinen bestehenden Kasten, in welchen zwei Elektroden aus Retortenkohle eingefügt sind (s. Fig. 3).

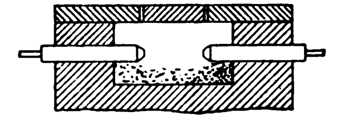


Fig. 3.

Der Hohlraum des Ofens wird dem Material, welches erhitzt werden soll, also z. B. bei der Darstellung des Karborundmus mit einem Gemenge von Kieselsäure und Kohlenstoff angefüllt.

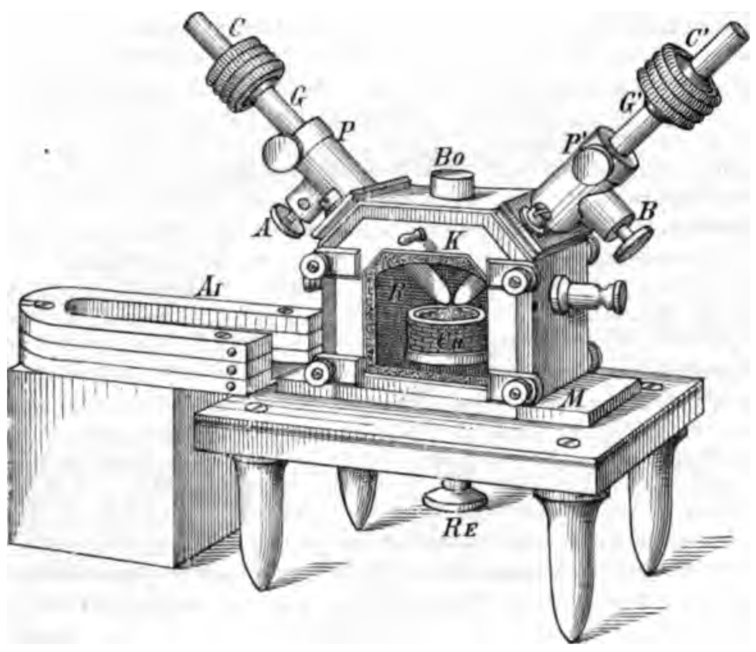
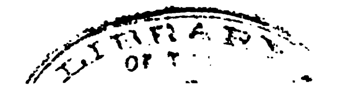


Fig. 4.

Moissan macht diesen Öfen den Vorwurf, dafs einmal die Substanz in Berührung mit den verschiedenen Dämpfen kommt, welche sich bei der hohen Temperatur entwickeln, vor allem aber tadelt er die Verteilung des elektrischen



Stromes in eine grofse Anzahl kleiner Ströme, welche im Verein mit der Unbeweglichkeit der Elektroden einen fortwährenden Wechsel der Temperatur im Ofen bedingt.

Man kann erwarten, dafs die Industrie sich die von Moissan gegebenen Anregungen zu nutze machen wird bezw. schon gemacht hat.

Schliefslich sei noch auf eine Modifikation des Moissan'schen Ofens hingewiesen, welche von Ducretet und Lejeune (*Compt. rend.* **116**, 639) speziell für den Gebrauch im Laboratorium bezw. in der Vorlesung in Vorschlag gebracht wurde (s. Fig. 4).

Der Ofen hat vorne eine durchsichtige Thür aus Glimmer. Tiegel und Elektroden sind beweglich. Der Experimentator schützt die Augen durch Chlorsilbergelatineplatten, welche einige Zeit belichtet wurden.

Die beschriebenen elektrischen Öfen erlauben chemische Reaktionen bei Temperaturen zu beobachten, welche bisher dem Experiment unzugänglich waren. Bevor wir indes die Besprechung dieser Reaktionen eingehen, ist es zunächst erforderlich die physikalischen Veränderungen zu besprechen, welche zahlreiche Substanzen unter dem Einflufs so hoher Temperaturen erleiden.

Schmelzung und Verflüchtigung chemischer Verbindungen im elektrischen Ofen.

Zu den schwer schmelzbarsten und zugleich wenig flüchtigen Verbindungen gehören bekanntlich eine grofse Anzahl von Oxyden. Das Verhalten dieser Klasse von Verbindungen im elektrischen Ofen ist von Moissan eingehend studiert worden (*Compt. rend.* **115**, 1034; *Ann. Chim. Phys.* [7] **4**, 136).

Erhitzt man Kalk unter Anwendung eines Stromes von 50 Volt und 25 Amp., so bedeckt sich derselbe mit glänzenden weifsen Krystallen von CaO, wie man sie auch im Knallgasgebläse erzeugen kann und auch in Kalköfen schon beobachtet hat. Bei Anwendung eines stärkeren Stromes wird die Krystallisation reichlicher und bei einem Strom von 70 Volt und 350 Amp. tritt Schmelzung des Ätzkalkes ein. Bei noch höherer Temperatur wird Kalk nicht nur sehr schnell geschmolzen, sondern auch verflüchtigt; ein Strom von 110 Volt und 1200 Amp. erlaubt in 5 Minuten einige 100 g Kalk zu verdampfen. Die Wände des Kalkofens waren nach dem letzteren Versuch 2—3 cm tief in eine krystallinische durchscheinende Masse vom spez. Gew. 3.12 bei 18° verwandelt.

Strontian und Baryt schmelzen leichter wie Kalk.

Magnesia krystallisiert erst bei höherer Temperatur wie der Kalk, indem sie glänzende, oft mehrere Millimeter lange Krystalle bildet. Ein Strom von 70 Volt und 360 Amp. genügt, um auch die Magnesia zu schmelzen. Mit dem Übergange in die krystallinische Struktur und in den geschmolzenen Zustand ist eine Zunahme des spezifischen Gewichtes der Magnesia verbunden:

Spezifisches Gewicht (bei 20°) der im Windofen calcinierten Magnesia 3.577
" " " " " krystallisierten " 3.589
" " " " " geschmolzenen " 3.654.

Nach Ditte (*Compt. rend.* **73**, 111; 120) hat die
bei 350° getrocknete Magnesia bei 0° das spez. Gew.: 3.1932
" Rotglut " " " " " " " 3.2482
" Weifsglut " " " " " " " 3.5699.

Bei weiterer Steigerung der Temperatur kann auch die Magnesia verflüchtigt werden.

Thonerde, im Kohletiegel erhitzt, schmilzt bereits bei relativ niedriger Temperatur und krystallisiert beim Erkalten. Setzt man ihr etwas Chromoxyd zu, so erhält man sie in Form des Rubin, welcher indes bei der kurzen Dauer des Versuches nicht in so schönen Krystallen erhalten wird, wie sie Fremy und Verneuil erhielten. Schon ein Strom von 75 Amp. und 250 Volt genügt, um eine lebhafte Verdampfung der Thonerde zu bewirken.

Chromoxyd schmilzt ebenfalls leicht und giebt eine geschmolzene, mit schwarzen Krystallen bedeckte Masse. Es verbindet sich im geschmolzenen Zustande leicht mit Kalk zu einer schön krystallisierenden Verbindung, $Cr_2O_3.4CaO$.

Mangansuperoxyd giebt unter Sauerstoffabgabe Manganoxydul, das von dem Kalktiegel aufgesaugt wird; ähnlich verhält sich Eisenoxyd. Nickeloxydul und Kobaltoxydul schmelzen ebenfalls und erstarren krystallinisch. Kupferoxyd wird zum Teil in Kupfer und Sauerstoff gespalten, zum Teil verbindet es sich mit dem Ätzkalk zu einer krystallinischen Verbindung. Zinkoxyd verdampft leicht und lagert sich in den kälteren Teilen des Ofens in Form kleiner Nadeln ab.

Zirkon (*Compt. rend.* **116**, 1122) schmilzt und kann durch einen Strom von 360 Amp. und 70 Volt zum vollen Sieden gebracht werden. Kondensiert man die Dämpfe der Zirkerde, so erhält man ein weifses Pulver vom spez. Gew. 5.1.

Kieselsäure (*Compt. rend.* **116**, 1122) schmilzt bei Anwendung eines Stromes von 350 Amp. und 70 Volt schnell und siedet kurz darauf. Die kondensierte Kieselsäure hat die Form kleiner Kügelchen.

Titansäure endlich liefert unter dem Einflusse eines Stromes von 50 Volt und 25 Amp. schöne schwarze, prismatische Krystalle vom Aussehen und den Eigenschaften des Titanmonoxyds. Bei Anwendung stärkerer Ströme (45 Volt und 100 Amp.) schmilzt dieses Monoxyd zunächst, um alsbald unter teilweiser Dissoziation verflüchtigt zu werden.

Hohe Temperatur ist also ein allgemein anwendbares Mittel, um Oxyde zur Krystallisation zu bringen.

Zahlreiche, durch ihre hohe Schmelz- und Siedetemperatur ausgezeichnete Metalle, insbesondere aber gewisse Metalloïde, welche man bisher nicht schmelzen bezw. verflüchtigen konnte, hat Moissan vermittelst des elektrischen Ofens schmelzen bezw. verflüchtigen können. Infolge der ersteren Möglichkeit ist dadurch der elektrische Ofen ein wichtigs Hilfsmittel zur Darstellung dieser Elemente geworden, und wir wollen daher die Versuche, durch welche die Schmelzung bezw. Verflüchtigung der gedachten Elemente bewiesen wird, erst bei der Besprechung ihrer Darstellung im elektrischen Ofen erörtern.

An dieser Stelle ist daher nur noch zu erwähnen, dafs Moissan (*Compt. rend.* **119**, 776) auch die Verflüchtigung des Kohlenstoffes gelungen ist. Erhitzt man nämlich ein Rohr aus Kohle im elektrischen Ofen, so füllt sich das Innere des Rohres mit einem Netzwerk feiner Nadeln, welche sublimierten Kohlenstoff darstellen. Dieser Kohlenstoff ist Graphit und auch die Masse der erhitzten Röhren, sowie der Elektroden, verwandelt sich unter dem Einflusse der hohen Temperatur in Graphit.

Chemische Reaktionen im elektrischen Ofen.

Unter den chemischen Reaktionen, welche bisher im elektrischen Ofen ausgeführt wurden, steht obenan die Reduktion von Oxyden. Einige dieser Oxyde konnten auch mit den bisherigen Mitteln reduziert werden, doch stand der hohe Schmelzpunkt des Reduktionsproduktes der bequemen Ausführung der Reduktion im Wege; wichtiger waren zahlreiche andere Fälle, in welchen bisher eine Reduktion des Oxydes durch Kohle überhaupt nicht bewirkt werden konnte. Auch in solchen Fällen hat sich bei der gesteigerten Temperatur des elektrischen Ofens die Reduktion durchführen lassen. Allgemein aber hat sich gezeigt, daſs Metalle sowohl wie Metalloïde bei diesen hohen Temperaturen eine erhöhte Verwandtschaft zum Kohlenstoff besitzen. Als Produkt der Reaktion erhält man daher in der Regel Karbide, aus welchen man allerdings in einer Reihe von Fällen durch sekundäre Reaktionen die reinen Elemente darstellen kann.

Wir beginnen mit der Reduktion der Metalloxyde.

Mangan kann durch Erhitzen seiner Oxyde mit Kohle im elektrischen Ofen in bequemer Weise dargestellt werden (Moissan, *Compt. rend.* **116**, 349). Diese Thatsache an sich verdient, da der gleiche Zweck auch bei Temperaturen unter 2000° bereits erreicht werden kann, ein geringeres Interesse als die Beobachtungen Moissan's über den Kohlenstoffgehalt des so gewonnenen Metalles. Während die im Hochofen gewonnenen hochprozentigen Ferromangane, sowie das in Tiegeln technisch dargestellte Mangan im Maximum etwa 7—7½ % Kohlenstoff enthalten, so steigt nach Moissan der Kohlenstoffgehalt des im elektrischen Ofen dargestellten Mangankarbides bis auf 14.6 %, wenn überschüssige Kohle dem Metalle zu Gebote steht. Das Mangan, welches nach den Versuchen von Jordan (*Compt. rend.* **86**, 1374; **116**, 752), sowie Lorenz und Heusler (*Diese Zeitschr.* **3**, 225) bereits wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzt, eine erhebliche Dampftension besitzt, verdampft im elektrischen Ofen sehr lebhaft.

Von erheblich gröſserem Interesse ist die Darstellung des Chroms im elektrischen Ofen (Moissan, *Compt. rend.* **116**, 349; **119**, 185), da dieses schwer schmelzbare Metall bisher nur in gefrittetem Zustande dargestellt werden konnte. Erhitzt man ein Gemenge von Chromoxyd und Kohle unter Anwendung eines Stromes von 350 Amp. und 50 Volt, so erhält man einen vollkommen geschmolzenen, metallisch glänzenden König von Chromkohlenstoff, welcher 8.6—11.9% C enthält. Es ist Moissan gelungen, zwei Karbide des Chroms zu isolieren, welche chemische Individuen zu sein scheinen. Das eine, der Formel Cr_3C_2 entsprechende, wird erhalten, wenn man Chromkohlenstoff mit überschüssiger Kohle eine Viertelstunde im elektrischen Ofen (350 Amp., 70 Volt) schmilzt; es entsteht eine zerbrechliche Schmelze, die mit Krystallen des genannten Karbides erfüllt ist. Die glänzenden Blättchen des letzteren werden von konz. Salzsäure, rauchender Salpetersäure, Königswasser und Wasser von 100° nicht, von verdünnter Salzsäure langsam angegriffen. Ein zweites Karbid Cr_4C findet sich zuweilen an der Oberfläche des Chromkohlenstoffes in braunroten, langen Krystallen.

Chemisch reines, kohlefreies Chrom erhält man, indem man das kohlehaltige Chrom in einem mit dem oben erwähnten Doppeloxyd von Chrom und Calcium ausgekleideten Tiegel schmilzt. Reines Chrom (spez. Gew. 6.92) ist im Knallgasgebläse unschmelzbar, schmilzt aber leicht im elektrischen Ofen.

Es ist an der Luft unveränderlich. Unter den Reaktionen des Chroms, welche MOISSAN näher untersucht hat, ist das Verhalten gegen Kohlenoxyd von Interesse, welches bei 1200° auf Chrom einwirkt unter Bildung von Chromoxyd und Chromkohlenstoff.

Uran, mit einem Kohlenstoffgehalt von 5—13.5% wird nach MOISSAN (*Compt. rend.* **116**, 347) erhalten, wenn man die beim Glühen von Urannitrat entstehenden Oxyde mit Kohle im elektrischen Ofen glüht. Der Urankohlenstoff ist metallisch glänzend, sehr hart, schwerer schmelzbar als Platin und wird von Wasser langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt.

Zur Darstellung von Wolfram erhitzte MOISSAN (*Compt. rend.* **116**, 225) ein Gemenge von Wolframsäure und Kohle mittels eines Stromes von 350 Amp. und 70 Volt. Man stellt zweckmäfsig zuerst ein kohlehaltiges (0.6—6.3%) Metall her, welches durch Zusammenschmelzen mit Wolframsäure entkohlt werden kann. Bei sehr hoher Temperatur (1000 Amp. und 70 Volt) vermag das Wolfram bis zu 18.8% C aufzunehmen.

Molybdän (*Compt. rend.* **116**, 1225; **120**, 1320) wird durch Reduktion von Molybdänsäure (300 g) mit Zuckerkohle (30 g) dargestellt und bildet bei Anwendung eines Stromes von 800 Amp. und 60 Volt eine geschmolzene Metallmasse vom spez. Gew. 9.01, welche sich wie Eisen hämmern und in der Wärme schmieden läfst. Es läfst sich auch cementieren und giebt dann eine stahlartige Verbindung, welche härter ist wie reines Molybdän. Mit überschüssigem Kohlenstoff zusammengeschmolzen bildet das Molybdän ein Karbid, Mo_2C.

Besonders schwierig ist die Darstellung des Vanadins (*Compt. rend.* **116**, 1225), da das Vanadinoxyd erst bei Benutzung eines Stromes von 1000 Amp. und 70 Volt vollkommen reduziert wird. Entsprechend der hohen Bildungstemperatur hat das entstehende Produkt den enorm hohen Kohlenstoffgehalt von 25%.

Die Thonerde hat bisher für nicht reduzierbar durch Kohlenstoff gegolten. MOISSAN (*Compt. rend.* **119**, 935) hat gezeigt, dafs diese Anschauung nicht ganz richtig ist. Es gelingt, Thonerde zu reduzieren, indes ist dazu erforderlich, dafs Thonerde in Dampfform mit dem Dampf des Kohlenstoffes zusammentrifft. Das Produkt der Reaktion ist Aluminiumkarbid, Al_4C_3, welches in bequemerer Weise nach MOISSAN (*Compt. rend.* **119**, 16) erhalten wird, indem man in dem elektrischen Röhrenofen Aluminium in einem Schiffchen aus Kohle im Wasserstoffstrom erhitzt (300 Amp. und 65 Volt). Aus dem im Wasserstoffstrom erkalteten Reaktionsprodukt gewinnt man das Karbid Al_4C_3 durch Behandlung mit konz. Salzsäure bei 0°. Dasselbe bildet durchsichtige gelbe Krystalle, welche das spez. Gew. 2.36 haben und von Wasser langsam schon in der Kälte nach der Gleichung:

$$Al_4C_3 + 12H_2O = 3CH_4 + 4Al(OH)_3$$

zersetzt werden. Dieser Vorgang verläuft quantitativ.

Von besonderem Interesse sind die Karbide der Erdalkalimetalle, welche durch Glühen der Oxyde mit Kohle im elektrischen Ofen erhalten werden. Erhitzt man nach MOISSAN (*Compt. rend.* [1894] 118, 501; vergl. BULLIER, Deutsches Reichspatent No. 77168 und die amerikanischen Patente von TH. L. WILLSON vom 22. November 1892, 7. Februar 1893 und 21. Februar 1893) ein Gemenge von 120 Teilen Kalk und 70 Teilen Kohle im elektrischen Ofen (350 Amp., 70 Volt) 15—20 Minuten lang, so entsteht Calciumkarbid, CaC_2,

eine schwarze, homogene, geschmolzene Masse von krystallinischem Bruch. Die einzelnen Krystallindividuen sind undurchsichtig, braunrot und glänzend; sie haben das spez. Gew. 2.22. Das Karbid ist in allen Lösungsmitteln unlöslich, wird aber von Wasser unter stürmischer Entwickelung von Acetylengas schon in der Kälte zersetzt. Auch Alkohol liefert bei 180° Acetylen neben Calciumalkoholat.

In ähnlicher Weise hat Moissan (*Compt. rend.* **118**, 683) Strontiumkarbid und Baryumkarbid dargestellt, welche das spez. Gew. 3.19 bezw. 3.75 besitzen und in ihrem Verhalten dem Calciumkarbid durchaus analog sind.

Das Titan, welches bekanntlich infolge seiner großen Verwandtschaft zum Stickstoff bisher nicht in reinem Zustande isoliert werden konnte, hat Moissan (*Compt. rend.* **120**, 290; Deutsches Reichspatent No. 82282) ebenfalls im elektrischen Ofen in nahezu reinem Zustande und frei von Stickstoff darstellen können. Erhitzt man allerdings ein Gemenge von Titansäure und Kohle mittels eines schwachen Stromes, so wird der Schmelzpunkt des Titans nicht erreicht, und man erhält lediglich Stickstofftitan. Aber bei Anwendung von Strömen von 1000—2000 Amp. und 60—70 Volt wird das reduzierte Titan flüssig und infolge dessen zum großen Teil der Einwirkung des Stickstoffes entzogen. Das Reaktionsprodukt bildet drei Schichten, eine untere aus einem blauen Titanoxyd bestehende, eine mittlere von Stickstofftitan, Ti_2N_2, und eine obere von geschmolzenem Titan, welches 4.8—15.3% Kohlenstoff enthält. Es gelingt leicht, den Prozeß so zu leiten, daß der Kohlenstoffgehalt dieses Titans nur 2—6% beträgt, und man kann den letzteren durch Zusammenschmelzen des Kohlenstofftitans mit Titansäure auf 2% herabsetzen.

Das so dargestellte Titan bildet glänzende, leicht zerreibliche Krystalle vom spez. Gew. 4.87, welche bei erhöhter Temperatur sich mit Chlor, Sauerstoff und Stickstoff verbinden. Kohlenstoff löst sich in geschmolzenem Titan und bildet Titankarbid, TiC, der Überschuß krystallisiert als Graphit; das Titankarbid wird von Salzsäure nicht angegriffen. Bor und Silicium vereinigen sich im elektrischen Ofen mit Titan zu diamantharten Verbindungen. Auch zur Herstellung von Legierungen kann das Titan vorteilhaft benutzt werden. Das Titan wird von konz. Salzsäure langsam unter Wasserstoffentwickelung angegriffen; verdünnte Schwefelsäure löst es unter Bildung einer violetten Lösung leicht auf, Salpetersäure liefert langsam Titansäure.

L. Troost (*Chem. Centrbl.* [1893], 191) hat durch Reduktion von Zirkon- bezw. Thonerde im elektrischen Ofen ein Zirkoniumkarbid, ZrC_2, von 22—23% und ein Thoriumkarbid, ThC_2, von etwa 9% Kohlenstoffgehalt erhalten. In beiden Fällen erhält man kohleärmere Produkte, wenn man die Tiegel mit der betreffenden Erde ausfüttert. Bei der Einwirkung von Kohle auf Kieselsäure im elektrischen Ofen entsteht ein Siliciumkarbid, SiC, welches infolge seiner dem Diamant nahestehenden Härte unter dem Namen Karborundum in den Handel gebracht wird. Die industrielle Darstellung dieses Körpers hat der Amerikaner E. G. Acheson (Deutsches Reichspatent No. 76629; vergl. *Zeitschr. angew. Chem.* [1894], 618) durchgeführt, und die von ihm unter Benutzung des oben beschriebenen Ofens erhaltenen Präparate sind von Mühlhäuser untersucht und eingehend beschrieben worden (vergl. insbesondere *Diese Zeitschr.* **5**, 105; *Dingl. Pol. Journ.* **289**, 164; *Zeitschr. analyt. Chem.* **32**, 564; *Zeitschr. angew. Chem.* [1893], 637). Wir müssen darauf verzichten, die technische Darstellung

des Siliciumkarbides hier zu besprechen und uns mit einer Besprechung der Versuche von MOISSAN (*Compt. rend.* **117**, 425) zur Darstellung dieser Verbindung begnügen.

Nach MOISSAN erhält man das Siliciumkarbid 1. durch Erhitzen von Kieselsäure und Kohle im elektrischen Ofen; 2. durch Zusammenschmelzen von Kohle und Silicium im Verhältnis ihrer Atomgewichte; 3. durch Einwirkung von Kohlenstoffdampf auf Siliciumdampf und 4. durch Zusammenschmelzen von Eisen, Silicium und Kohle oder einfacher Eisen, Kohlenstoff und Kieselsäure und successives Behandeln des erhaltenen Regulus mit Königswasser, danach mit Salpetersäure und Flufssäure und schliefslich noch mit Kaliumchlorat und Salpetersäure.

Das Siliciumkarbid bildet, wenn eisenfrei, farblose Krystalle, welche Chromstahl und Rubin ritzen. Die Verbindung wird durch Sauerstoff und Schwefel bei 1000° nicht angegriffen; schmelzendes Kaliumnitrat und Chlorat, sowie alle Säuren sind ohne Wirkung. Dagegen bewirkt Bleichromat bei Rotglut die Verbrennung des Karbides (vgl. MÜHLHÄUSER, *Zeitschr. anal. Chem.* **32**, 564).

Nach einer neueren Beobachtung MOISSAN's (*Compt. rend.* **120**, 1393) entsteht bei der Einwirkung von Siliciumdampf auf Kohlenstoffdampf neben Siliciumkarbid auch reines Silicium, welches bei einem Versuch in Krystallen, bei einem anderen in kleinen Kugeln erhalten wurde.

Die Reduktion der Borsäure ist zuerst von MÜHLHÄUSER (*Diese Zeitschr.* **5**, 92) in einem ACHESON-Ofen (350 Amp., 50 Volt) ausgeführt worden. Das entstandene, mit Salzsäure, Flufssäure und Schwefelsäure ausgekochte Borkarbid hat nach MÜHLHÄUSER die Formel B_2C_2 und ist graphitähnlich. Es ist bei höherer Temperatur schmiedend walzbar, bei sehr hoher Temperatur schmelzbar.

Nach MOISSAN (*Compt. rend.* **118**, 556) entstehen durch Vereinigung von Bor und Kohlenstoff im elektrischen Ofen zwei Borüre, von denen er nur das eine durch seine Unlöslichkeit in einem Gemisch von Kaliumchlorat und Salpetersäure ausgezeichnete näher untersucht hat. Dieses Borür, Bo_6C, entsteht durch direkte Vereinigung der Elemente, die man zweckmäfsig so bewirkt, dafs man beide mit Eisen, Kupfer oder Silber zusammenschmilzt. Man schmilzt zweckmäfsig ein inniges Gemenge von amorphem Bor (66 Teile) und Zuckerkohle (12 Teile) mit der zehnfachen Menge Kupfer ein, löst den erhaltenen Regulus in Salpetersäure und reinigt den Rückstand durch wiederholte Behandlung mit Kaliumchlorat und Salpetersäure und mehrstündiges Kochen mit Schwefelsäure, wodurch beigemengter Graphit entfernt wird. Der Borkohlenstoff, Bo_6C, bildet schwarze, glänzende Krystalle vom spez. Gew. 2.51, welche härter wie Siliciumkarbid und zum Schleifen von Diamant geeignet sind.

Von Interesse sind die neueren Mitteilungen MOISSAN's, wonach das Bor ähnlich wie das Silicium im Eisen den Kohlenstoff ersetzen kann (*Compt. rend.* **119**, 1172; **120**, 173). Ähnlich nun, wie man im elektrischen Ofen den Kohlenstoffgehalt der Metalle zu früher ungeahnter Höhe steigern kann, so gelingt es auch, durch Erhitzen von Eisen mit Bor auf hohe Temperatur (300 Amp. und 65 Volt) ein Eisenborid, FeB, herzustellen, welches, mittels Salzsäure von überschüssigem Eisen befreit, glänzende braungraue Krystalle vom spez. Gew. 7.15 vorstellt. Die Verbindung verbrennt, wenn sie im Sauerstoffstrom erhitzt wird. Von Salpetersäure wird sie heftig, von konz. Schwefelsäure erst beim Kochen angegriffen; Salzsäure und Flufssäure wirken nur langsam ein.

Schliefslich ist noch des Verhaltens des Kohlenstoffes selbst im elektrischen Ofen zu gedenken. Moissan hat gezeigt, dafs alle Varietäten des Kohlenstoffes, der Diamant eingeschlossen, unter gewöhnlichem Druck, sei es für sich oder mit Metallkarbiden, welche als Lösungsmittel dienen, im elektrischen Ofen erhitzt in Graphit übergehen (*Compt. rend.* **116**, 608; **117**, 423; **119**, 976, 1245; **120**, 17). Man hat verschiedene Varietäten des Graphites zu unterscheiden, deren Entstehung durch die verschiedenen Temperaturen, bei welchen sie dargestellt werden, bedingt ist. Der Graphit ist die stabile Modifikation des Kohlenstoffes bei gewöhnlichem Druck. Er entsteht auch im Vakuum, wie das Auffinden von Graphit in lange benutzten elektrischen Glühlampen zeigt. Krystallisiert dagegen der Kohlenstoff unter hohem Druck aus einem Lösungsmittel aus, so resultiert Diamant. Die Synthese des Diamanten ist, wie eingangs erwähnt, die Veranlassung zur Konstruktion des elektrischen Ofens durch Moissan gewesen, und sie ist unter den mittels des neuen Hilfsmittels von dem genialen Experimentator erzielten Erfolgen wohl der glänzendste. Man sättigt nach Moissan (*Compt. rend.* **116**, 218) Eisen bei einer Temperatur von 2000—3000° mit Kohlenstoff, kühlt den Tiegel, in welchem sich das flüssige Metall befindet, mit kaltem Wasser ab, wodurch eine feste Rinde von Eisen entsteht, welche im Inneren noch flüssiges Metall enthält. Bei weiterer Abkühlung, welche man langsam an der Luft stattfinden läfst, dehnt sich das flüssige Eisen aus und bei dem dadurch erzeugten sehr hohen Druck krystallisiert der Kohlenstoff zum Teil in Form von Diamant. Statt des Eisens kann man auch Silber als Lösungsmittel für den Kohlenstoff benutzen, da auch dieses Metall beim Erstarren eine Volumzunahme erfährt. Der künstliche sowohl wie der natürliche Diamant wird in verschiedenen Varietäten erhalten, die zu besprechen hier nicht der Ort ist. —

Die Chemie bei der Temperatur des elektrischen Lichtbogens befindet sich noch in ihrer ersten Entwickelung. Schon diese hat interessante Ergebnisse in grofser Zahl zu Tage gefördert. Verbindungen, welche wir bisher als die widerstandsfähigsten ansehen mufsten, erweisen sich als leicht schmelzbar und flüchtig. Reaktionen, welche als unausführbar angesehen wurden, treten mit Leichtigkeit ein. Die bei diesen hohen Temperaturen entstehenden Verbindungen, die Karbide, Boride, Silicide (und Nitride), geben unseren Spekulationen über die Natur der chemischen Verbindungen, welche sich auf den Himmelskörpern von hoher Temperatur befinden, zum ersten Mal eine sichere experimentelle Grundlage und die von Daubrée ausgesprochene Ansicht, dafs der ganze Kohlenstoff der jetzigen organischen Welt ursprünglich an Metalle gebunden war, erhält eine experimentelle Stütze. Ein weites Gebiet aber eröffnet sich der Forschung, um das chemische Verhalten der bei hoher Temperatur beständigen Verbindungen eben bei diesen hohen Temperaturen festzustellen. Ein so wesentlicher Fortschritt der wissenschaftlichen Methodik kann nicht ohne Folgen für die chemische Technik sein. Wir haben gesehen, dafs die Industrie in dem vorliegenden Falle der Wissenschaft zum Teil sogar vorangeeilt ist. Aber auch sie ist auf diesem Felde noch in den Anfangsstadien, und man darf bezweifeln, ob das Acetylen das wertvollste Geschenk des elektrischen Ofens ist.

September 1895.

Kritische Präparatenstudien.

Von

S. P. L. Sörensen.

IV. Darstellung von reinen Strontianverbindungen.

Wenn man mit der Darstellung reiner Strontiansalze arbeitet, sieht man bald, dafs die meisten Verunreinigungen verhältnismäfsig leicht abgeschieden werden können, der Kalk und Baryt aber sind dem Strontian so ähnlich, dafs es mit der gröfsten Schwierigkeit verbunden ist, die Strontianverbindungen von diesen zwei verwandten Erden vollständig zu reinigen. Kein von den früher diesbezüglich vorgeschlagenen Verfahren löst diese Schwierigkeit auf eine einfache und zufriedenstellende Weise; eine kritische, experimentelle Prüfung dieser vielen Methoden von sehr verschiedenem Wert scheint mir deshalb sehr nützlich. Um den Wert einer solchen Methode beurteilen zu können, genügt es aber nicht, eine einfache Ausführung des angegebenen Verfahrens vorzunehmen, man mufs dasselbe genau studieren, man mufs nicht nur sehen, ob das Schlufsprodukt rein ist, sondern auch, wenn man dieses nicht erreicht hat, wie viel von der betreffenden Unreinigkeit noch anwesend ist, man mufs, wenn man eine mehr komplizierte Methode anwendet, stets kontrollieren, wo und in welcher Menge die Unreinigkeiten sich abscheiden. Eine solche Untersuchung kann nicht rein quantitativ vorgenommen werden, weil es sich gewöhnlich um minimale Mengen handelt; am besten, glaube ich, führt man eine solche quantitative Bestimmung durch eine Reihe von qualitativen Proben von ungleicher Schärfe aus; dies Verfahren habe ich in vorliegender Arbeit benutzt. Ich habe z. B. bestimmt, wie viel Kalk ein Strontiansalz enthalten mufs, um Kalkreaktion mit Arsensäure bei ganz bestimmten Verhältnissen gerade zu geben, und habe so $a\,^0/_0$ gefunden; ich schliefse daraus, dafs ein Strontiansalz, welches bei denselben bestimmten Verhältnissen Kalkreaktion mit Arsensäure giebt, $a\,^0/_0$ Kalk oder darüber enthält; bekomme ich auf diese Weise keine Kalkreaktion, enthält

das Strontiansalz weniger als $a\,^0/_0$ Kalk. Von derartigen Reaktionen habe ich drei verschiedene von ungleicher Schärfe angewendet, um Kalk in Strontiansalzen nachzuweisen, und man versteht leicht, dafs ich bei Prüfung eines Strontiansalzes durch alle drei Reaktionen Grenzen finden kann, innerhalb welcher der Kalkinhalt liegen mufs. Natürlicherweise kann man eine quantitative Methode von dieser Art nur bei minimaler Kalkmenge benutzen, dann aber ist sie von grofsem Vorteil und dazu leichter ausführbar als eine gewöhnliche quantitative Bestimmung. Was hier von Kalk gesagt ist, kann ebensowohl von Baryt als Verunreinigung in Strontiansalzen gesagt werden.

Der Erwähnung der eigentlichen Arbeit, „die Reindarstellung der Strontiansalze", mufs ich deswegen eine Beschreibung der von mir benutzten qualitativen Proben vorausschicken.

A. Nachweis von Kalk oder Baryt in Strontiansalzen.

1. Nachweis von Kalk durch chemische Reagentien.

Schon Lowitz[1] wies Kalk neben Strontian durch Fällung des letzten in verdünnter Lösung mit Schwefelsäure und Prüfung des Filtrats durch Ammoniak und Ammoniumoxalat nach. Diese Methode wurde und wird häufig benutzt, wogegen eine Abänderung (meiner Meinung nach eine grofse Verbesserung) von Bloxam weniger bekannt ist. C. L. Bloxam[2] hat gefunden, dafs eine Gypslösung beim Zusatz von Ammoniak und ein wenig Arsensäure, nach Reibung mit einem Glasspatel einen in schönen Nadeln und Prismen krystallisierenden Niederschlag giebt, dessen Zusammensetzung er als $CaNH_4AsO_4.7\,aq$ findet. Weiter findet er, dafs eine Lösung von Strontiumsulfat mit Ammoniak und Arsensäure keinen Niederschlag giebt und er weist deswegen Kalk neben Strontian durch Fällung des letzteren als Sulfat und Prüfung des Filtrats mit Ammoniak und Arsensäure nach. Auf diese Weise kann er noch einen Teil Calcium neben 100 Teilen Strontium, d. h. ca. $1.2\,^0/_0$ CaO nachweisen,[3] wenn dagegen nur ein Teil Calcium neben 500 Teilen Strontium d. h. ca. $^1/_4\,^0/_0$ CaO anwesend ist, mufs das Filtrat von dem Strontiumsulfatniederschlag eingedampft und nach Übersättigung mit

[1] *Chem. Ann.* (1796) 1, 125.

[2] *Chem. News* (1886) 54, 16.

[3] Berechnet hier, wie stets im folgenden als Gewichtsteile CaO neben Gewichtsteilen SrO.

Ammoniak von ein wenig Strontiumsulfat durch Filtrierung befreit werden; bei Zusatz von Arsensäure bekam er dann eine schöne Reaktion.

Ich habe Bloxams Methode angewendet und dabei folgende Reagentien benutzt:

1. eine verdünnte Schwefelsäure, von welcher 5 ccm 0.476 g H_2SO_4, 0.5 g SrO entsprechend, enthielt;
2. 20%iges Ammoniakwasser und
3. eine 5%ige, wässerige Arsensäurelösung, welche bei Übersättigung mit Ammoniak und Stehenlassen von möglicherweise anwesenden Kalksalzen befreit worden war.

Die Probe, Kalkprobe-*a*, wird auf folgende Weise gemacht: Strontiumnitrat oder Chlorid, 0.5 g SrO entsprechend, wird in 10 ccm Wasser gelöst und heifs mit 8 ccm warmer verdünnter Schwefelsäure gefällt, wonach das Ganze einen Augenblick gekocht und nach Stehenlassen von einer halben Stunde filtriert wird. Zum Filtrat wird 10 ccm Ammoniakwasser[1] und nach Kühlung 5 ccm Arsensäurelösung zugesetzt; durch Reibung mit einem Glasspatel beginnt dann, wenn hinlänglich Kalk anwesend ist, Bloxams Salz sich auszuscheiden. Wenn der Niederschlag sich zu Boden gesetzt hat, wird derselbe unter dem Mikroskop untersucht.

Auf diese Weise bekam ich:

I. mit reinem Strontiansalz, 0.5 g SrO entsprechend, einen äufserst kleinen Niederschlag, welcher unter dem Mikroskop keine Nadeln, sondern nur kurze, dem Anscheine nach reguläre oder tetragonale Formen zeigte.

II. mit reinem Strontiansalz +0.47 mg CaO,[2] d. h. ca. 0.1% CaO, einen kleinen Niederschlag von ganz demselben Aussehen wie beim früheren Versuch;

III. mit reinem Strontiansalz +0.78 mg CaO, d. h. ca. 0.16% CaO, einen ziemlich grofsen Niederschlag, welcher unter dem Mikroskop teils Nadeln, teils kurze Formen zeigte und

IV. mit reinem Strontiansalz +1.56 mg CaO, d. h. ca. 0.31% CaO, einen grofsen Niederschlag, der fast ausschliefslich verwickelte, leicht kennbare Nadeln enthielt.

---

[1] Die Flüssigkeit wird öfters dabei ein bischen trübe von ausgeschiedenem Strontiumsulfat, dies schadet nichts, da Strontiumsulfat niemals nadelförmig krystallisiert.

[2] Als eine verdünnte Calciumnitratlösung abgemessen.

Wenn eine noch gröſsere Menge von Kalksalzen anwesend ist, scheidet der Niederschlag sich gleich bei Zusatz der Arsensäurelösung aus, wahrscheinlich in amorpher Gestalt, beim Stehenlassen oder schneller bei Reibung verändert derselbe sich, und man bekommt den obengenannten charakteristischen Niederschlag, von schönen, verwickelten, oft mit den Endspitzen zusammengewachsenen Nadeln.

Ich schlieſse von diesen, mehrmals wiederholten Kontrolversuchen, daſs ein Strontiansalz mehr als ca. $^1/_4\,^0/_0$ Kalk enthalten muſs, wenn es bei Prüfung mit Arsensäurelösung unter den oben angegebenen Bedingungen ausschieſslich oder hauptsächlich Nadeln giebt und weniger als ca. $^1/_4\,^0/_0$ Kalk, wenn dieses nicht der Fall ist.

Wenn ein Strontiansalz, von dem ich zu jeder Probe eine Menge 0.5 g SrO entsprechend nehme, auf diese Weise auf Kalk geprüft wird, werde ich es in dem Folgenden der Kürze halber so ausdrücken: Das Salz gab durch Kalkprobe-*a* etc. Eine ähnliche Ausdrucksweise wird ebenfalls bei allen folgenden Proben benutzt.

An diese Probe muſs ich einige Bemerkungen knüpfen. Löst man kleine Mengen von reinen Kalksalzen in 18 ccm Wasser[1] und setzt dazu 10 ccm Ammoniakwasser und darnach 5 ccm Arsensäurelösung, so bekommt man nadelförmige Krystalle bei einem geringeren Kalkinhalt als oben bei den Proben I—IV gefunden ist, z. B. giebt 0.78 mg CaO unter diesen Verhältnissen ausschlieſslich Nadeln. Löst man dagegen die geringe Menge Kalksalz in 15 ccm einer verdünnten Salpeter- oder Salzsäure, welche die 0.5 g SrO entsprechende Säuremenge enthält, und setzt dazu 3 ccm verdünnte Schwefelsäure, so hat man dieselben Verhältnisse als bei den Proben I—IV, nachdem man das Strontiumsulfat abfiltriert hat,[2] und stellt man nun damit die Probe an, so bekommt man die charakteristischen Nadeln erst bei denselben Kalkmengen wie oben, ja es scheint mir, daſs die Reaktion erst bei etwas gröſseren Kalkmengen die volle Schärfe erreicht. Die in der Flüssigkeit anwesenden Ammoniumsalze wirken demnach auf die Krystallform und möglicherweise auch auf die Zusammensetzung des Calciumammoniumarsenats ein; durch weiteren Zusatz von Ammoniumsalzen habe ich, wenn z. B. 3—4 mg CaO anwesend ist, groſse Niederschläge ohne eine einzige Nadel bekommen.

[1] Welche Flüssigkeitsmenge 10 ccm Strontiansalzlösung + 8 ccm verdünnter Schwefelsäure entspricht.

[2] Doch abgesehen von ein wenig Strontiumsulfat, das bei den Proben I—IV in der Lösung bleibt.

die Probe mufs also immer unter ganz denselben Verhältnissen ausgeführt werden.

Ammoniumoxalat giebt einen Niederschlag mit ebenso wenig Kalksalz als Arsensäure, Strontiumsulfatlösung giebt aber auch mit Ammoniumoxalat einen deutlichen, mit ammoniakalischer Arsensäurelösung dagegen nur einen äufserst kleinen Niederschlag, und, was wichtiger ist, das Calciumoxalat hat nicht, wie das Calciumammoniumarsenat, ein unter dem Mikroskop leicht kennbares Aussehen.

Wie später erwähnt werden soll, werden die Strontiansalze leicht von Magnesiumverbindungen befreit, und es stört deshalb nicht Kalkprobe-*a*, dafs auch Magnesiasalze von einer ammoniakalischen Arsensäurelösung gefällt werden, übrigens aber verwechselt man nicht leicht das Calciumammoniumarsenat mit Magnesiumammoniumarsenat, das erste krystallisiert in einzelnen oder gröfstenteils in verwickelten Nadeln, jede Nadel aber ist ohne Verzweigungen gebildet, das Magnesiumammoniumarsenat dagegen, auf diese Weise gefällt, krystallisiert zwar auch in Nadeln, aber diese treten mit so vielen kleinen Verzweigungen auf, dafs sie federartig sind.

Um weniger Kalk in Strontiansalzen nachweisen zu können, als es durch Kalkprobe-*a* möglich ist, könnte man wie Bloxam (siehe oben) das Strontium als Sulfat ausscheiden und das Filtrat eindampfen, bevor man die Arsensäureprobe vornähme; ich habe es jedoch zweckmäfsiger gefunden, die bekannte Stromeyer-Rose'sche Methode (siehe S. 334) mit der Arsensäureprobe zu kombinieren.

Die Kalkprobe-*b*, wobei ich aufserdem folgende Reagentien benutzte:

4. eine Mischung von gleichen Raumteilen absolutes Alkohol und Äther und
5. eine ca. 1 %ige Salpetersäure

wird auf folgende Weise gemacht: Strontiumnitrat 0.5 g SrO entsprechend, wird in wenig Wasser aufgelöst und in einer Platinschale eingedampft. Der Rest wird in der Schale mit einem Achatpistil gepulvert und durch schwaches Erwärmen über direktem Feuer von der letzten Spur von Wasser befreit. Das trockene Pulver wird in der Schale mehrmals mit 5—6 ccm Äther-Alkohol gerieben und schliefslich in ein Pulverglas mit eingeschliffenem Glasstöpsel durch Äther-Alkohol, wovon im ganzen 25—30 ccm benutzt wird, hineingespült. Unter wiederholtem Schütteln steht das Ganze ein paar Stunden, wonach man filtriert, wenn nötig, mehrere Male, durch ein kleines Filter und dampft das klare Filtrat in einer Platin-

schale bis zur Trockenheit ein. Der kaum sichtbare Rest wird in $^1/_2$ ccm verdünnter Salpetersäure gelöst und diese Lösung in ein kleines Reagensglas gegossen, die Schale wird mit $^1/_2$ ccm Ammoniakwasser nachgespült und dieses ebenso in das Reagensglas gegossen. Schliefslich werden hierzu 5 Tropfen ammoniakalische Arsensäurelösung zugesetzt, wonach das Bloxam'sche Salz entweder bald oder durch Reibung mit einem Glasspatel sich ausscheidet, wenn hinlänglich Kalk anwesend ist. Der Niederschlag wird unter dem Mikroskop untersucht.

Die Methode ist umständlich, giebt aber ein ausgezeichnetes Resultat, ich habe auf diese Weise die folgenden Proben gemacht und bekam dann:

I. mit reinem Strontiansalz keinen Niederschlag.

II. mit reinem Strontiansalz + 0.087 mg, d. h. ca. 0.02 °/₀ CaO, einen sehr geringen Niederschlag, welcher unter dem Mikroskop keine Nadeln zeigte.

III. mit reinem Strontiansalz + 0.174 mg CaO, d. h. ca. 0.035 °/₀ CaO, einen deutlichen Niederschlag, welcher gröfstenteils aus feinen Nadeln bestand, doch aber mit einigen kurzen Formen gemischt.

IV. mit reinem Strontiansalz + 0.348 mg CaO, d. h. ca. 0.07 °/₀ CaO, einen bedeutenden Niederschlag, der ausschliefslich verwickelte, leicht kennbare Nadeln enthielt.

Ich schliefse aus diesen Versuchen, dafs ein Strontiansalz mehr als ca. 0.05 °/₀ Kalk enthalten mufs, wenn es bei Kalkprobe-*b* ausschliefslich oder hauptsächlich Nadeln giebt und weniger als ca. 0.05 °/₀ Kalk, wenn dieses nicht der Fall ist.

Wenn man diese Probe ganz wie oben ausführt, nur statt Ammoniumarsenat Ammoniumoxalat anwendet, bekommt man einen geringen, aber deutlichen Niederschlag schon bei einem Kalkinhalt von 0.03—0.04 °/₀, dieser Niederschlag hat aber unter dem Mikroskop kein charakteristisches Aussehen, ich habe deswegen die Arsensäuremethode vorgezogen.

Browning[1] hat Amylalkohol statt Äther-Alkohol zur qual. Trennung von Calciumnitrat und Strontiumnitrat angewendet. Nach dem Kochen, bis alles Wasser verkocht ist, ist nur Calciumnitrat in der Lösung und kann durch Schwefelsäure gefällt werden. Ich habe die Methode gut gefunden, besonders wenn man mehr als 0.2 g

[1] *Amer. Journ. Sc.* (1892) [3] **43**, 386.

Nitrat, welches von BROWNING vorgeschrieben ist, zu einer Probe nimmt. Man kann dann weit weniger Kalk in Strontiumnitrat als von BROWNING angegeben,[1] nachweisen, es fehlt aber auch dem Niederschlag von Calciumsulfat an einem unter dem Mikroskop leicht kennbaren Aussehen.

2. Nachweis von Baryt durch chemische Reagentien.

Unter den vielen vorgeschlagenen Methoden zum Nachweis von Baryt in Strontianverbindungen ist die Chromatmethode sicherlich die beste, es fragt sich aber noch, auf welche Weise sich die Methode am besten benutzen läfst und dann mit welcher Schärfe. Schon J. L. SMITH schlug 1839[2] vor, Baryt in neutral reagierenden Lösungen von Strontianverbindungen durch Kaliumchromat zu fällen, der dabei ausgeschiedene, gelbe Niederschlag darf in verdünnter Essigsäure nicht gelöst werden; H. KÄMMERER[3] ändert deshalb später die Methode zur Fällung in essigsaurer Lösung. Die grofse Bedeutung der Chromatmethode in der quantitativen Analyse kann hier nicht erwähnt werden, dagegen mufs ich die Arbeiten, welche die Anwendbarkeit der Methode in der qualitativen Analyse zum Ziele hat, näher besprechen. C. LÜDEKING[4] benutzt Kaliumchromat als Reagens für Barytsalze, weil die Schärfe dieser Reaktion im Gegensatze zu der Reaktion mit Gypslösung nicht durch Gegenwart von Strontianverbindungen beeinflufst wird. Er führt zum Beweise der Anwendbarkeit der Methode folgendes Beispiel an: 2 ccm einer 6%igen Lösung von $Sr.Cl_2.6aq + 0.002$ g Baryumchlorid[5] gab mit etwas Essigsäure angesäuert, dann mit einigen Tropfen essigsauren Natrons und chromsauren Kalis versetzt, durch Erwärmung gleich eine trübe Flüssigkeit und beim Stehen einen deutlichen Niederschlag, während eine reine Strontiansalzlösung unter diesen Verhältnissen ganz klar blieb.

A. GRITTNER[6] hat ganz ähnliche Versuche wie LÜDEKING angestellt, doch benutzte er bisweilen Kaliumdichromat in neutral

[1] 0.0002 g CaO neben 0.2 g $Sr(NO_3)_2$, d. h. ca. 0.2 % CaO.

[2] *Amer. Journ. Sc.* **36**, 183.

[3] *Zeitschr. anal. Chem.* (1873) **12**, 375.

[4] *Zeitschr. anal. Chem.* (1890) **29**, 556.

[5] Wahrscheinlich $BaCl_2.2aq$, d. h. ca. 0.047 g SrO + 0.00125 g BaO oder ca. 2.7 % BaO.

[6] *Zeitschr. angew. Chem.* (1892), S. 73.

reagierender statt Kaliumchromat in essigsaurer Lösung als Reagens. Ich will nur denjenigen Versuch erwähnen, in welchem die kleinste prozentige Barytmenge anwesend war: 0.3 g $Sr.Cl_2 + 0.001$ g $BaCl_2$ (d. h. ca. 0.4 % BaO) in 4 ccm Wasser gelöst gab mit einigen Tropfen Natriumacetat und einem Tropfen Kalimdichromat sofort einen Niederschlag.

PATEIN[1] macht darauf aufmerksam, dafs Kaliumchromat wohl sehr verdünnte Barytsalzlösungen, aber auch einigermafsen starke Strontiansalzlösungen fällt, Kaliumdichromat dagegen fällt gar nicht Strontianverbindungen. Er schlägt deshalb zwei Proben vor, um Baryt in Strontiansalzen nachzuweisen, nämlich einen Zusatz teils von Kaliumdichromat zu einer konzentrierten und teils von Kaliumchromat zu einer verdünnten Strontiansalzlösung. Ebenso empfiehlt L. BARTHE[2] Kaliumdichromat, um kleine Barytmengen in Strontiansalzen zu entdecken; die Schärfe der Reaktion betreffend sagt er: „qu'en préscence d'un sel de strontium dans une solution á 10 p 100, on ne peut déceler que $^1/_{500}$ de baryte.“

Ich selbst habe wie PATEIN zwei verschiedene Proben angewendet, die erste, Barytprobe-*a*, wird in essigsaurer Lösung angestellt und ist deshalb weniger empfindlich, die zweite, Barytprobe-*b*, gründet sich auf folgende, erst von FRESENIUS[3] gemachte Beobachtung. Lösungen von Baryumchromat in Wasser, verdünnter Essigsäure oder Wasser, welches Ammoniumsalze enthält, werden durch eine Ammoniumchromatlösung gefällt, wenn davon so viel zugesetzt wird, dafs die ganze Menge Essigsäure unter Bildung von Ammoniumacetat und Ammoniumdichromat verbraucht wird; Lösungen von Strontiumchromat werden dagegen unter denselben Verhältnissen durch Ammoniumchromatlösung nicht gefällt.

Ich habe zu diesen Proben folgende Reagentien benutzt:

6. ein Mischung von gleichen Raumteilen Essigsäure und Wasser,
7. eine schwach essigsaure Ammoniumacetatlösung, welche von 50 ccm obgenannter verdünnter Essigsäure durch ungefähre Neutralisation mit Ammoniak und Zusatz von Wasser, bis die ganze Flüssigkeitsmenge 100 ccm betrug, dargestellt war, und
8. eine schwefelsäurefreie Ammoniumchromatlösung, welche ca. 1 g Ammoniumchromat in 10 ccm Lösung enthielt.

---

[1] *Journ. Pharm. Chim.* (1892) [5] 25, 44.
[2] *Journ. Pharm. Chim.* (1892) [5] 25, 239.
[3] *Zeitschr. anal. Chem.* (1890) 29, 418.

Barytprobe-*a* wird auf folgende Weise gemacht: Die neutrale oder nur äufserst schwach saure Lösung von Strontiumnitrat oder Chlorid, 0.5 g SrO entsprechend, wird mit Wasser bis 200 ccm verdünnt, und dann bei gewöhnlicher Temperatur mit 2 ccm Essigsäure, 5 ccm Ammoniumacetatlösung und schliefslich unter stetigem Schütteln nach und nach mit 10 ccm Ammoniumchromatlösung versetzt.

Auf diese Weise bekam ich:

I. mit reinem Strontiansalz keinen Niederschlag, selbst nach einstündigem Stehen war die Flüssigkeit fast vollständig klar.

II. mit reinem Strontiansalz +0.66 mg BaO (d. h. 0.13 % BaO) keinen Niederschlag, die Probe verlief ganz wie I.

III. mit reinem Strontiansalz + 1.65 mg BaO (d. h. 0.33 % BaO) keinen Niederschlag, nach einstündigem Stehen war die Flüssigkeit schwach, aber deutlich trübe.

IV. mit reinem Strontiansalz + 2.96 mg BaO (d. h. 0.6 % BaO) nach dem Verlauf von ein paar Minuten eine deutlich trübe Flüssigkeit und nach einstündigem Stehen einen deutlichen Niederschlag.

Ich schliefse aus diesen Versuchen, dafs ein Strontiansalz mehr als ca. 0.5 % Baryt enthalten mufs, wenn es bei Barytprobe-*a* nach dem Verlauf von 5 Minuten eine trübe Flüssigkeit und nach dem Verlauf einer Stunde einen deutlichen Niederschlag giebt, und weniger als ca. 0.5 % Baryt, wenn dieses nicht der Fall ist.

Die Barytprobe-*b* wird ganz wie die Barytprobe-*a* gemacht, nur wird keine Essigsäure zugesetzt.

Auf diese Weise habe ich folgende Versuche angestellt:

I. mit reinem Strontiansalz, die Flüssigkeit war gleich klar, nach dem Verlauf einer Stunde aber schwach trübe, und nach dem Stehen bis zum nächsten Tage hatte sich ein sehr geringer, gelber Niederschlag ausgeschieden.

II. mit reinem Strontiansalz +0.066 mg BaO (d. h. 0.013 % BaO); die Probe verlief ganz wie I.

III. mit reinem Strontiansalz + 0.165 mg BaO (d. h. 0.033 % BaO); die Flüssigkeit war gleich klar, sie wurde aber schon nach Verlauf von 4—5 Minuten schwach trübe,

und am nächsten Tage hatte ein kleiner Niederschlag sich ausgeschieden.

IV. mit reinem Strontiansalz +0.33 mg BaO (d. h. 0.066 % BaO); die Flüssigkeit wurde schon im Laufe von ein paar Minuten deutlich trübe.

Wenn es sich darum handelt, sehr kleine Barytmengen zu entdecken, kann man bisweilen im Zweifel sein, ob man eine Reaktion hat oder nicht; gewöhnlich kann die Frage dann durch Vergleich mit einer Probe auf reinem Strontiansalz gemacht, entschieden werden. Wenn die Zeit es erlaubt, ist es doch besser, die Probe bis zum nächsten Tage stehen zu lassen und dann die Flüssigkeit vorsichtig abzugiefsen, den gelben Niederschlag auf ein kleines Filter zu bringen und mit Wasser ein paarmal gut zu waschen. Der Niederschlag wird auf dem Filter in ein paar Tropfen verdünnter Salpetersäure gelöst und das Filter mit 20 ccm Wasser gewaschen. Wird zu dieser Lösung 1 ccm Ammoniumacetat und 2 ccm Ammoniumchromat zugesetzt, so bekommt man sofort eine deutlich trübe Flüssigkeit, selbst wenn das ursprüngliche Strontiansalz nur 0.033 % Baryt enthält, während ein reines Strontiansalz unter diesen Umständen eine klare Flüssigkeit geben wird. Natürlicherweise kann der oben erwähnte gelbe Niederschlag nach Filtrierung und Waschen auch spektroskopisch untersucht werden. (Siehe S. 323.)

Ich schliefse aus diesen Versuchen, dafs ein Strontiansalz mehr als ca. 0.05 % Baryt enthalten mufs, wenn es bei Barytprobe-*b* entweder im Laufe von 5 Minuten eine deutlich trübe Flüssigkeit giebt oder bei Stehen bis zum nächten Tage einen Niederschlag liefert, welcher nach Waschen, Lösung und Fällung wie oben angegeben sofort eine deutlich trübe Flüssigkeit giebt, und weniger als ca. 0.05 % Baryt, wenn dies nicht der Fall ist.

Nur eine Bemerkung mufs ich hieran knüpfen:

Der oben erwähnte kleine Niederschlag, welcher bei Ausführung von Barytprobe-*b* und Stehenlassen bis zum nächsten Tage selbst in ganz reinen Strontiansalzlösungen entsteht, kann wegen seiner Löslichkeit in verdünnter Salpetersäure und seiner gelben Farbe nicht ein Sulfat sein. Dafs derselbe nicht Baryumchromat ist, geht aus folgenden Thatsachen hervor, der Niederschlag giebt durch spektroskopische Prüfung keine Barytreaktion, und wenn das Filtrat durch Natriumkarbonat gefällt und das ausgeschiedene Strontium-

karbonatwieder wie bei Barytprobe-*b* behandelt wird, so bekommt man einen ähnlichen kleinen, gelben Niederschlag. Derselbe rührt sicher davon her, dafs Strontiansalze unter diesen Verhältnissen langsam als Strontiumchromat gefällt werden.

3. Nachweis von Kalk oder Baryt in Strontiansalzen durch spektroskopische Prüfung.

Ich habe zu diesen Versuchen ein Merz's Spektroskop „à vision directe“ mit zwei Prismen benutzt, den Spalt habe ich immer so eingestellt, dafs die zwei Natriumlinien ohne einen finsteren Zwischenraum gerade zusammenstiefsen, und als Wärmequelle diente eine gewöhnliche Bunsen'sche Lampe.

Zuerst war die Bestimmung der Mengen an Calcium und Baryum zu ermitteln, die teils bei Abwesenheit, teils bei Gegenwart von Strontium nachgewiesen werden konnten. Die Versuche wurden stets auf die Weise gemacht, dafs bestimmte abgemessene Mengen von Kalk- oder Barytsalzlösungen und abgewogenes Strontiumnitrat oder Chlorid in 2°/$_0$haltiger Salzsäure gelöst und die Lösung bis 2 ccm (40 Tropfen) verdünnt wurde. Von diesen Lösungen wurden 2 Tropfen auf einem reinen Platindrahtsieb in die Flamme des Bunsen'schen Brenners vorsichtig geführt und gleichzeitig wurde die Flamme in dem Spektroskop beobachtet, nach beendigter Reaktion wurde das Sieb mit verdünnter Salzsäure gefeuchtet und die Untersuchung vor dem Spektroskop wiederholt. Als charakteristische Kalklinie habe ich immer Ca_β und als Barytlinien vorzüglich Ba_α und Ba_β benutzt.

Das Ergebnis der Versuche geht aus folgenden zwei Tabellen hervor:

Tabelle I.

Kalk in Strontiansalzen.

No.	Abgewogenes Strontiansalz als SrO berechnet		Abgemessenes Kalksalz als CaO berechnet		Das Verhältnis zwischen Kalk und Strontian		Bemerkung
	in 2 ccm g	in 2 Tropfen g	in 2 ccm mg	in 2 Tropfen mg	direkt ausgedrückt	in %	
1			0.0348	0.00174			Keine Reaktion.
2			0.0522	0.00261			Schwache Reaktion.
3			0.0696	0.00348			Deutliche, starke Reaktion.
4			0.0348	0.00174	1 : 144	0.7	Keine Reaktion.
5	0.005	0.00025	0.0522	0.00261	1 : 96	1.0	Schwache Reaktion.
6			0.0696	0.00348	1 : 72	1.4	Deutliche, starke Reaktion.
7			0.0522	0.00261	1 : 960	0.1	Keine Reaktion.
8	0.05	0.0025	0.087	0.00435	1 : 575	0.2	Schwache Reaktion.
9			0.174	0.0087	1 : 287	0.35	Deutliche, starke Reaktion.
10			0.087	0.00435	1 : 2300	0.04	Keine Reaktion.
11	0.2	0.01	0.174	0.0087	1 : 1150	0.09	Schwache Reaktion.
12			0.348	0.0174	1 : 575	0.2	Deutliche, starke Reaktion.
13			0.174	0.0087	1 : 2874	0.03	Keine Reaktion.
14	0.5	0.025	0.348	0.0174	1 : 1437	0.07	Schwache Reaktion.
15			0.522	0.0261	1 : 958	0.1	Deutliche, starke Reaktion.

Tabelle II.

Baryt in Strontiansalzen.

No.	Abgewogenes Strontiansalz als SrO berechnet		Abgemessenes Barytsalz als BaO berechnet		Das Verhältnis zwischen Baryt und Strontian		Bemerkung
	in 2 ccm	in 2 Tropfen	in 2 ccm	in 2 Tropfen	direkt ausgedrückt	in %	
	g	g	mg	mg			
1			0.033	0.0017			Keine Reaktion.
2			0.066	0.0033			Schwache Reaktion.
3			0.1	0.005			Deutliche, starke Reaktion.
4			0.066	0.0033	1 : 75	1.33	Keine Reaktion.
5	0.005	0.00025	0.1	0.005	1 : 50	2.0	Schwache Reaktion.
6			0.133	0.0066	1 : 37.5	2.66	Deutliche, starke Reaktion.
7			0.2	0.01	1 : 250	0.4	Keine Reaktion.
8	0.05	0.0025	0.33	0.017	1 : 150	0.66	Schwache Reaktion.
9			1.00	0.05	1 : 50	2.0	Deutliche, starke Reaktion.
10			0.33	0.017	1 : 600	0.17	Keine Reaktion.
11	0.2	0.01	1.00	0.05	1 : 200	0.50	Schwache Reaktion.
12			1.66	0.083	1 : 120	0.83	Deutliche, starke Reaktion.
13			1.0	0.05	1 : 500	0.2	Keine Reaktion.
14	0.5	0.025	1.66	0.083	1 : 300	0.33	Schwache Reaktion.
15			2.66	0.133	1 : 188	0.53	Deutliche, starke Reaktion.

An diese Tabellen[1] mufs ich einige Bemerkungen knüpfen: G. KIRCHHOFF und R. BUNSEN geben in ihrer klassischen Arbeit[2] an, dafs man spektroskopisch noch $^6/_{100000}$ mg Calciumchlorid und $^1/_{1000}$ mg Baryumchlorid nachweisen kann. Aus obigen Tabellen (I und II No. 1, 2 und 3) geht hervor, dafs ich diese minimalen Mengen gar nicht entdecken kann, man mufs sich aber auch erinnern, dafs die Versuche KIRCHHOFF's und BUNSEN's auf eine ganz andere Weise gemacht wurden, und zwar unter Versuchsbedingungen, welche bei Entdeckung kleiner Mengen niemals vorhanden sind. Es wundert mich daher, dafs RICHARD's[3], der eine ähnliche Methode wie die meinige benutzt, noch $^7/_{100000}$ mg Calcium nachweisen kann. L. BARTHE,[4] der das Spektroskop zu demselben Zweck wie ich benutzt, führt dagegen für Barytsalze eine wenig höhere Zahl als die von mir gefunden an,[5] aber dieses rührt offenbar davon her, dafs er gleichzeitig zwei Spektren betrachtet, teils dasjenige der zur Untersuchung vorliegenden Lösung und teils zur Vergleichung ein reines Kalk- oder Barytspektrum, und das Licht dieses letzten verrbigt schwache Linien des ersten Spektrums. Er bekommt eine Reaktion mit einem Tropfen Baryumchloridlösung von der Stärke 1:2000 (d. h. ca. $^1/_{40000}$ g Baryumchlorid $BaCl_2$ oder ca. 0.018 mg BaO), während verdünntere Lösungen keine zuverlässige Reaktion geben.

Was hier gesagt ist, gilt von reinen Kalk- oder Barytlösungen, eine ganz andere ist dagegen die Empfindlichkeit der spektrosko-

[1] Natürlicherweise beanspruchen die hier angeführten Zahlen nicht als absolut richtige betrachtet zu werden, indem erstens die Methode nur ein annähernd richtiges Resultat giebt und zweitens müssen solche spektroskopische Zahlen immer schwankend sein, sie sind von der Güte des Spektroskops, der Gröfse des Spalts, der Stärke der Wärmequelle etc. und schliefslich von der verschiedenen Empfindlichkeit des Auges den verschiedenen Farben gegenüber abhängig. Noch ein Paar Kleinigkeiten können hier erwähnt werden: man mufs vor jedem Versuch das Auge an die Dunkelheit gewöhnen, um lichtschwache Linien entdecken zu können, dies kann z. B. erreicht werden, wenn man das Platindrahtsieb mehrmals mit Salzsäure feuchtet und dann spektroskopisch prüft, bis man auf sein Auge vertrauen kann; weiter mufs man aus denselben Gründen durch Bewegung des Kopfes lichtstarken, fremden Linien, insofern es möglich ist, in dem Gesichtsfeld entgehen, es gilt z. B. in meinem Apparat die helle Natriumlinie, wenn ich ein schwaches Auflodern des Caβ beobachten will.

[2] *Pogg. Ann.* (1860) **110**, 162.

[3] *Diese Zeitschr.* (1893) **3** 447.

[4] *Journ. Pharm. Chim.* (1892) [5] **25**, 239.

[5] Für Kalksalze wird keine Zahl angegeben.

pischen Prüfung, wenn viel Strontiansalz anwesend ist. Aus Tabelle I geht hervor, dafs die Gegenwart von 70 bis 100mal so viel Strontian wie Kalk nicht die Empfindlichkeit der Kalkreaktion vermindert, noch giebt 0.0035 mg Kalk eine deutliche Reaktion, wird aber die Strontianmenge bis zur tausendfachen erhöht, wird viel mehr Kalk zu deutlicher Reaktion gefordert (No. 15 : 0.026 mg CaO).

Wenn man daher eine Strontiansalzlösung direkt spektroskopisch prüfen will, kann man wohl eine so verdünnte Lösung benutzen, dafs das anwesende Strontiansalz nicht die Empfindlichkeit der Kalkreaktion beeinflufst, und man kann auf diese Weise die kleinste Menge Kalk in absolutem Gewicht nachweisen, die prozentige Kalkmenge dagegen wird auf diese Weise ziemlich grofs werden.

Um die kleinste prozentige Kalkmenge nachweisen zu können, mufs man konz. Strontiansalzlösungen anwenden, und selbst in diesem Falle glaube ich nicht, dafs es möglich ist, weniger als 0.05 bis 0.1 $^0/_0$ Kalk nachzuweisen (siehe Tabelle I No. 13, 14 und 15), dieses kann aber auch durch Kalkprobe-*b* erreicht werden. Ähnliche, noch auffälligere Zahlen, die Barytreaktion betreffend, können aus Tabelle II genommen werden.

Obgleich das hier angeführte selbstverständlich scheint, hat man nicht immer in Betracht gezogen, dafs die Empfindlichkeit der spektroskopischen Prüfung in so hohem Grade von fremden Stoffen beeinflufst wird, und oft sieht man, dafs ein Strontiansalz z. B. rein genannt wird, wenn es, spektroskopisch geprüft, nur die charakteristischen Strontianlinien giebt, ohne dafs eine nähere Untersuchung der Schärfe dieser Prüfung gemacht wird. So führen Barthe und Falières[1] als einzige Probe der Reinheit des von ihnen dargestellten Strontiumchlorids an: „Les cristaux obtenus ne donnent au spectroscope que les raies caractéristiques du strontium". An einem andern Orte[2] macht Barthe doch darauf aufmerksam, dafs die Barytreaktion in Gegenwart von grofsen Strontiansalzmengen weniger empfindlich ist, und dafs man daher eine Strontiansalzlösung vor der spektroskopischen Prüfung am besten bis zur breiartigen Konsistentz eindampfen mufs; auf diese Weise kann er noch „1 g de sel de baryum pour 800 p à 1000 p au maximum de sel de strontium" nachweisen.

Wenn man deswegen das Spektroskop bei feinen qualitativen

[1] *Bull. Soc. Chim.* (1892) 7, 107.
[2] *Journ. Pharm. Chim.* (1892) [5] 25, 239.

Prüfungen benutzen will, mufs man, wenigstens was die alkalischen Erden betrifft, erst eine rein chemische Trennung vornehmen und dann die verschiedenen Teile für sich untersuchen; dieses ist schon 1876 von BUNSEN[1] vorgeschlagen worden.

Zum Nachweis von Spuren von Calcium und Baryum in Strontiansalzen empfiehlt er, die Chloride zu wiederholten Malen mit kaltem und darnach mit warmem Alkohol herauszuziehen; hierdurch wird erst Calciumchlorid, darnach Strontium- und schliefslich Baryumchlorid gelöst; jede Lösung wird für sich eingedampft und geprüft; dieselbe Methode hat FRESENIUS in den letzten Jahren bei seiner grofsen Arbeit über die quantitative Trennung der alkalischen Erden benutzt. Ich habe die Methode geprüft, dieselbe jedoch nicht so zuverlässig und empfindlich gefunden, wie die im folgenden besprochenen.

a. Nachweis von Kalk in Strontiansalzen durch spektroskopische Prüfung.

Von neuen Reagentien habe ich gebraucht:

9. Eine verdünnte Salzsäure, 2% HCl enthaltend.

Die von mir benutzte Methode ist eine ähnliche, wie die bei der Kalkprobe-*b*, indem ich die trockenen Nitrate mit Hilfe von Ätheralkohol getrennt, den Ätheralkohol in einer Platinschale abgedampft und den Rest spektroskopisch untersucht habe, wobei ich stets Ca_β als charakteristische Kalklinie benutzte. Ich benutzte zuerst die Lösung des Restes in ein paar Tropfen verdünnter Salzsäure in der Platinschale, diese wurde darnach mit einem Stück kalkfreiem Filtrierpapier abgetrocknet, mit einem Platindraht umwickelt und schwach geglüht, worauf der Rest mit einem Tropfen Salzsäure befeuchtet und vor dem Spektroskop untersucht wurde. Von dieser Methode bin ich inzwischen abgekommen, weil sie zu empfindlich ist, ich werde dies durch ein paar Bemerkungen erklären. Ich benutzte zu jedem Versuch die Hälfte von einem 7 cm Filter,[2] in dem ich vor dem Spektroskop keine Spur von Kalk nachweisen konnte, wenn ich dasselbe mit Salzsäure befeuchtete und wie angegeben prüfte; selbstverständlich wurde die Platinschale durch Kochen mit Salzsäure jedesmal, wenn sie benutzt wurde,

[1] *Zeitschr. anal. Chem.* 15, 90.

[2] Die Aschmenge von einem Filter 0.000041 g; mit Salzsäure und Flufssäure gereinigt, No. 418 von DRESERHOFF, Dresden.

sorgfältig gereinigt, und dasselbe geschah mit dem Platindraht, der nach wiederholter Befeuchtung mit Salzsäure genau vor dem Spektroskop untersucht wurde. . Wurde die auf diese Weise gereinigte Platinschale mit ein paar Tropfen verdünnter Salzsäure befeuchtet und darnach mit der Hälfte eines der obengenannten Filter, das darnach spektroskopisch untersucht wurde, abgetrocknet, so bekam ich keine Kalkreaktion. Werden dagegen 100 ccm destilliertes Wasser (destilliert in einem Apparat von verzinntem Kupfer und in einem Gefäſs von derselben Beschaffenheit aufbewahrt) bis zur Trockenheit in der Platinschale eingedampft, worauf dieselbe mit ein paar Tropfen Salzsäure und darnach wie oben beschrieben, behandelt wird, bekam ich vor dem Spektroskop eine sehr deutliche und starke Kalkreaktion, noch reichlicher, wenn das destillierte Wasser einige Zeit mit Glasgefäſsen in Berührung gewesen war. Da eine präparative Arbeit indessen gewöhnlich in Glas- oder Porzellangefäſsen ausgeführt werden muſs; habe ich diese Probe als empfindlicher als zu wünschen, angesehen. Dampfe ich dagegen 100 ccm destilliertes Wasser in einer Platinschale bis zur Trockenheit ein, löse den Rest in $^1/_2$ ccm verdünnter Salzsäure (ca. 10 Tropfen) auf und untersuche spektroskopisch 2 Tropfen dieser Lösung auf einem Stück reinem Platindrahtnetz, welches mit einem Platindraht an einer Glasstange befestigt ist, dann erhalte ich keine, oder eine schwache und undeutliche Kalkreaktion, und diese Vorgangsweise habe ich dann gebraucht.

Die Probe, Kalkprobe-*c*, wird folgendermaſsen ausgeführt: Das Strontiansalz, 0.5 g SrO entsprechend, wird zum Nitrat umgebildet und wie in Kalkprobe-*b* angegeben, mit Ätheralkohol behandelt. Nach Abdampfung des Ätheralkohols in einer Platinschale wird der Rest in $^1/_2$ ccm verdünnter Salzsäure gelöst und hiervon 2 Tropfen auf einem Platindrahtnetz vor dem Spektroskop geprüft, indem man nach dem Glühen dasselbe mit Salzsäure befeuchtet, darauf aufs Neue glüht und dies mehrere Male wiederholt; die Probe kann mit zwei Tropfen der übrig gebliebenen Flüssigkeit wiederholt werden. Die Reaktion bezeichne ich als deutlich und beständig, wenn ich auf je zwei neue Tropfen, die ich benutze, eine deutliche Kalklinie bekam. Deutlich, aber nicht beständig nenne ich die Reaktion, wenn ich zu einzelnen Malen eine deutliche, aber sonst eine undeutliche Reaktion bekommen habe, und ist endlich der Kalkinhalt so gering, daſs ich nur ein einziges Mal eine undeutliche Reaktion be-

kommen habe, bezeichne ich dieselbe als undeutlich und nicht beständig.

Auf diese Weise habe ich folgende Proben ausgeführt:

I. mit reinem Strontiansalz: Ich bekam keine Reaktion.

II. mit reinem Strontiansalz + 0.0174 mg. CaO, d. h. 0.0035 % CaO. Ich bekam eine sehr undeutliche und nicht beständige Reaktion.

III. mit reinem Strontiansalz + 0.035 mg. CaO, d. h. 0.007 % CaO. Ich bekam eine schwache, aber deutliche und beständige Reaktion.

IV. mit reinem Strontiansalz + 0.087 mg. CaO, d. h. 0.017 % CaO. Ich bekam eine sehr deutliche und beständige Reaktion.

Ich schliefse aus diesen Versuchen, dafs ein Strontiansalz mehr als ca. 0.01 % Kalk enthalten mufs, wenn es bei Kalkprobe-*c* eine deutliche und beständige Reaktion giebt und weniger als ca. 0.01 % Kalk, wenn dieses nicht der Fall ist.

b. Nachweis von Baryt in Strontiansalzen durch spektroskopische Prüfung.

Wie ich schon früher bemerkt habe, habe ich es als nicht zweckmäfsig gefunden, die Chloride mit Alkohol zu behandeln, und darnach den ungelösten Teil auf Baryt zu prüfen; man erhält nämlich auf diese Weise eine sehr mangelhafte Trennung, weil Strontiumchlorid in absolutem Alkohol schwer löslich ist, während andererseits Baryumchlorid in wasserhaltigem Alkohol nicht unlöslich ist. Von anderen Methoden, die ich geprüft habe, werde ich nur zwei anführen, von welchem die erste gar nicht benutzt werden kann, während die andere dagegen ziemlich gute Resultate giebt. Bei der ersten Methode habe ich das Strontiansalz in schwacher Salzsäure gelöst. der Lösung kleine Mengen (von $^1/_2$ ccm bis 4 ccm) $^1/_{10}$ normaler Schwefelsäure zugesetzt und dieselbe darnach bis zur Trockenheit eingedampft. Den Rest habe ich mit Wasser behandelt und die Lösung durch ein kleines Filter von dem ungelösten Sulfat filtriert. Das Filter habe ich mit Platindraht umwickelt, geglüht und darnach nach Feuchten mit Salzsäure vor dem Spektroskop untersucht, indem ich vor jeder Feuchtung mit Salzsäure in der reduzierenden Flamme geglüht habe: die Lösung dagegen habe ich durch Barytprobe-*b* auf Baryt untersucht. Es zeigte sich dann, dafs die

Barytreaktion im Filtrat deutlich war, selbt in den Fällen, in denen die spektroskopische Untersuchung der Sulfate keine sichere Reaktion für Baryt ergab, mit anderen Worten, dafs ein Zusatz von kleinen Mengen Schwefelsäure durchaus nicht allen Baryt fällt, der deswegen im Filtrat nachgewiesen werden kann, während auf der anderen Seite das gefällte Strontiumsulfat den spektroskopischen Nachweis von Baryt hindert. Bei der anderen Methode habe ich mit Strontiansalz, 0,5 g SrO entsprechend, auf die gewöhnliche Weise Barytprobe-*b* ausgeführt, dieselbe bis zum nächsten Tage stehen lassen, dann durch ein kleines Filter filtriert, den kleinen Niederschlag mit Wasser gewaschen, bis das Wasser farblos war, das Filter mit einem Platindraht umwickelt, und, nach Verbrennung des Papieres und Feuchten des Restes mit Salzsäure, spektroskopisch auf Baryt geprüft.

Ich habe auf diese Weise folgende Versuche ausgeführt:

I. mit reinem Strontiansalz. Ich bekam keine Reaktion.
II. mit reinem Strontiansalz + 0.066 mg BaO d. h. 0.013 % BaO. Ich bekam keine Reaktion.
III. mit reinem Strontiansalz + 0.165 mg BaO d. h. 0.33 % BaO. Ich bekam eine schwache, aber keine sichere Reaktion.
IV. mit reinem Strontiansalz + 0.33 mg BaO d. h. 0.066 % BaO. Ich bekam eine deutliche Reaktion.
V. mit reinem Strontiansalz + 0.66 mg BaO d. h. 0.13 % BaO. Ich bekam eine deutliche und starke Reaktion.

Wie man sieht, ist also diese Reaktion ebenso fein, aber auch nicht feiner als Barytprobe-*b*; da dieselbe indessen Mifsverständnisse ausschliefst, habe ich jedesmal, wenn Barytprobe-*b* nur eine schwache und unsichere Reaktion gab, dieselbe bis zum nächsten Tage stehen lassen und wie vorhin angegeben, spektroskopisch geprüft.

B. Darstellung reiner Strontiansalze.

Die hier besprochenen Versuche sind mit Strontiumkarbonat als Ausgangspunkt angestellt: zu den meisten habe ich ein Handelsprodukt von E. de Haën (List, Hannover) benutzt, dasselbe wird im Folgenden als $SrCO_{3(A)}$ bezeichnet; zu anderen ein Handelsprodukt von Merck, bezeichnet $SrCO_{3(B)}$.

Die quantitative Analyse dieser Rohprodukte ist ausgeführt im wesentlichen nach der letzten Methode von FRESENIUS.[1] Bei der qualitativen Analyse habe ich 100 g Karbonat in so wenig Salzsäure als möglich gelöst und von dem ungelösten filtriert, welches für sich untersucht wurde; die Lösung habe ich mit reinem Strontiumhydroxyd gekocht und den dadurch erhaltenen Niederschlag einer allgemeinen qualitativen Analyse unterworfen. Endlich habe ich in kleineren Mengen Karbonat auf Säuren und Alkalien geprüft.

Analyse von $SrCO_{3(A)}$:

Unlöslich in Salpetersäure (Baryum- und Strontiumsulfat, Sand, einwenig Aluminium- und Eisensilikat)	0.44 %
Gewogen als CaO, berechnet als $CaCO_3$	1.13 %
Gewogen als $BaSO_4$, berechnet als $BaCO_3$	18.85 %
Gewogen als $SrSO_4$, berechnet als $SrCO_3$	71.27 %
	91.69 %

Aufserdem habe ich qualitativ nachgewiesen: etwas Blei, Kupfer, Aluminium, Eisen, Zink und Magnesium, geringe Mengen Nickel und Mangan, samt reichlichem Chlor und Natrium und etwas Kalium.

Analyse von $SrCO_{3(B)}$:

Unlöslich in Salpetersäure (Baryum- und Strontiumsulfat, Sand, Aluminium- und Eisensilikat) . . .	0.50 %
Gewogen als CaO, berechnet als $CaCO_3$	0.84 %
Gewogen als $BaSO_4$, berechnet als $BaCO_3$	9.71 %
Gewogen als $SrSO_4$, berechnet als $SrCO_3$	82.99 %
	94.04 %

Aufserdem habe ich qualitativ nachgewiesen: Spuren von Schwefelwasserstoffniederschlag und Nickel, etwas Aluminium und Eisen, viel Magnesium, Natrium und Chlor, samt ein wenig Kalium.

In dem Folgenden sind die Versuche systematisch und nach der Nummer geordnet, aber in einer anderen Ordnung als die, in der ich sie ausgeführt habe; ich habe es aufserdem zweckmäfsig gefunden, bisweilen dasselbe Strontiansalz bei mehreren Versuchen zu benutzen, indem ich z. B. dasselbe durch eine Methode von Kalk und durch eine andere Methode von Baryt befreit habe, was an einer anderen Stelle besprochen wird; ich hoffe, dafs die Hinweisungen, als Folge hiervon, die Übersicht nicht stören werden.

[1] *Zeitschr. anal. Chem.* (1893) 32, 312.

a. Trennung von Strontium und den schweren Metallen, samt Aluminium und Magnesium.

Versuch No. 1.

Zu einer Lösung von 100 g $SrCO_{3(A)}$ in so wenig Salzsäure wie möglich, setzte ich eine schwach salpetersaure Lösung von 1 g Karbonat von jedem der folgenden Stoffe; Blei, Kupfer, Nickel, Mangan, Zink und Magnesium, samt einer wässerigen Lösung von 1 g Aluminiumchlorid und 1 g Ferridchlorid. Das ganze wurde zu ca. $^1/_2$ l verdünnt und auf dem Wasserbade unter Zusatz von festem Strontiumhydroxyd in kleinen Portionen unter wiederholtem Schütteln erwärmt, bis die Lösung alkalisch reagierte, darnach aufserdem 2 g Strontiumhydroxyd zugesetzt und das Ganze in einer Stunde unter wiederholtem Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt und darnach filtriert. Im Niederschlag wurden alle zugesetzten Stoffe fast vollständig abgeschieden gefunden. Im Filtrat konnte nur ein wenig Blei, Zink und Aluminium nachgewiesen werden, was die beiden letzten betreffen, werden sie leicht durch die fernere Behandlung der Strontiansalzlösung entfernt, dieses gilt aber nicht von dem ersten. Am leichtesten konnte alles Blei durch Kochen der noch alkalischen Lösung, mit etwas Chlorwasser und Abfiltrierung der ausgeschiedenen höheren Bleioxyde niedergeschlagen werden.

In den folgenden Versuchen habe ich deswegen 95 g Strontiumkarbonat in so wenig Salz- oder Salpetersäure als möglich gelöst und ohne voraufgegangene Filtrierung 5 g käufliches Strontiumhydroxyd in fester Form zugesetzt, die Lösung zu etwas weniger als $^1/_2$ l verdünnt und auf dem Wasserbade unter wiederholtem Umschütteln erwärmt und darnach filtriert. Das Filtrat wird mit circa 10 ccm Chlorwasser auf dem Wasserbade in eine halbe Stunde erwärmt und dann wieder filtriert und das Filtrat, welches immer stark alkalisch reagierte, schwach mit Säure übersättigt und zu den Versuchen benutzt, indem ich mit Rücksicht der Berechnung der Ausbeute davon ausging, dafs ich in der Lösung Calcium, Strontium und Baryum, 100 g käufliches Strontiumkarbonat entsprechend, hatte.

b. Trennung von Strontium und Calcium durch die verschiedene Löslichkeit der Sulfate.

Schon Meyer[1] hat Schwefelsäure benutzt, um Strontian und Kalk zu trennen, indem er in verdünnter Lösung mit Schwefelsäure

[1] *Chem. Ann.* (1796) 1, 204.

fällt und den entstandenen Niederschlag mit Wasser wäscht, „mit chemischer Geduld“ sagt er, indem die Waschung mehrere Wochen gedauert hat und fortgesetzt ist, bis das Filtrat selbst bei stundenlangem Stehen nicht von Calciumkarbonat gefällt wurde. BARTHE und FALIÈRES[1] wandten dieselbe Methode an, nur nahmen sie die Auswaschung mit stark verdünnter Schwefelsäure vor. „Le précipité mixte de sulfate de calcium, de baryum et de strontium est lavé un grand nombre de fois et par décantation simple avec de l'eau ordinaire contenant 1 à 2 °/₀ d'acide sulfurique. On opère un dernier lavage avec de l'eau destillée. Les traces de magnésia et tout le sulfate de calcium partent avec les eaux de lavage.“ Wie sie geprüft haben, ob alles Calciumsulfat ausgewaschen ist, geben sie nicht an. Es ist wahrscheinlich, dafs hier der Irrtum liegt, indem der Niederschlag verhältnismäfsig bedeutende Mengen Calciumsulfat enthalten kann, ohne dafs dasselbe mit verdünnter Schwefelsäure herausgezogen werden kann.

Versuch No. 2.

95 g $SrCO_{3(A)}$ und 5 g Strontiumhydroxyd wurden auf gewöhnliche Weise (siehe S. 325) in Salpetersäure gelöst, die Lösung bis zu einem Liter verdünnt und warm mit $^1/_2$ Liter verdünnter Schwefelsäure gefällt, welche 80 g H_2SO_4 (es sind zur vollständigen Fällung ca. 67 g nötig) enthielt. Nach Erwärmung auf dem Wasserbade und Stehenlassen, gofs ich die Flüfsigkeit ab und erwärmte den zurückgebliebenen Niederschlag auf dem Wasserbade mit $^1/_2$ Liter 1.5 °/₀ haltiger Schwefelsäure; nach Stehenlassen liefs die Flüfsigkeit sich leicht vom Niederschlag abgiefsen, der aufs neue auf dieselbe Weise gewaschen wurde; diese Behandlung wiederholte ich 20 Mal. Die Untersuchung des Waschwassers gab folgendes Resultat:

Waschwasser 1. 20 ccm gaben bei Kalkprobe-*a* freilich nicht gleich einen Niederschlag, aber durch Reiben bekam ich einen reichlichen Niederschlag der fast ausschliefslich aus Nadeln bestand, nur mit einzelnen kurzen Formen vermischt.

Waschwasser 2. 20 ccm gaben bei Kalkprobe-*a* durch Reiben einen kleinen Niederschlag, der keine Nadeln enthielt. Es wurden 100 ccm in der Platinschale bis zur Trockenheit eingedampft, zuletzt über offenem Feuer, der Rest wurde auf dem Wasserbade ein paar Male mit 25 ccm Ammoniumkarbonatlösung (1:10) behandelt, worauf der Niederschlag abfiltriert, schwefelsäurefrei gewaschen und mit ein wenig Salpetersäure behandelt wurde. Das ganze wurde bis zur Trockenheit in einer Platinschale eingedampft, mit Ätheralkohol behandelt etc. wie bei Kalkprobe-*b*.

---

[1] *Bull. Soc. Chim.* (1892) 7, 106.

Hierdurch bekam ich einen reichlichen Niederschlag von lauter Nadeln.

Waschwasser 4. 100 ccm, wie oben behandelt, gaben bei Kalkprobe-*b* wohl nicht gleich einen Niederschlag, aber durch Reiben bekam ich einen deutlichen Niederschlag, aus Nadeln bestehend, mit nur einzelnen kurzen Formen vermischt.

Waschwasser 6 verhielt sich wesentlich wie Waschwasser 4.

Waschwasser 8. 100 ccm, wie oben behandelt, gaben bei Kalkprobe-*b* durch Reiben einen kleinen Niederschlag, der einzelne Nadeln, aber hauptsächlich kurze Formen enthielt. 100 ccm, wie oben behandelt, gaben bei Kalkprobe-*c* beständige und deutliche Reaktion vor dem Spektroskop.[1]

Waschwasser 15. 100 ccm, auf gewöhnliche Weise behandelt, gaben bei Kalkprobe-*b* keine Nadeln. 100 ccm, auf gewöhnliche Weise behandelt, gaben bei Kalkprobe-*c* schwache, aber deutliche und beständige Reaktion.

Waschwasser 20. 100 ccm, auf gewöhnliche Weise behandelt, gaben bei Kalkprobe-*c* eine schwache, undeutliche und nicht beständige Reaktion.

Von dem so gewaschenen Niederschlag wurde eine kleine Probe (A_I, Gewicht 8.5 g) mit Weingeist gewaschen und danach getrocknet. 1 g wurde in einer Platinschale ca. $^1/_4$ Stunde mit ca. 25 ccm Ammoniumkarbonatlösung (1 : 10) erwärmt, die Flüssigkeit durch ein Filter gegossen und der Rest wieder mit 25 ccm Ammoniumkarbonatlösung behandelt, darauf wurde das Ganze auf das Filter gebracht, der Niederschlag schwefelsäurefrei gewaschen und in einer Platinschale mit Salpetersäure behandelt, worauf ich ihn bis zur Trockenheit eindampfte und den Rest zur Ausführung der Kalkprobe-*b* benutzte; ich bekam dabei nicht gleich einen Niederschlag, durch Reiben bekam ich jedoch einen aus lauter Nadeln bestehenden Niederschlag. Ebenfalls gab 1 g von A_I, auf ähnliche Weise behandelt, aber zu Kalkprobe-*c* benutzt, eine starke, deutliche und beständige Reaktion vor dem Spektroskop.[2] Dagegen bekam ich, wenn ich 1 g Sulfat von der Probe A_I zu Karbonat umbildete und dieses in so wenig Salzsäure als möglich löste und darnach die

---

[1] Ich mufs hieran eine Bemerkung knüpfen: 100 ccm verd. Schwefelsäure (1.5 $^0/_0$haltig) werden ein paar Stunden auf dem Wasserbade in einem Glaskolben gewärmt, darnach bis zur Trockenheit in einer Platinschale eingedampft, wonach der kaum sichtbare Rest mit Ammoniumkarbonat behandelt wird; die Karbonate werden zu Nitraten umgebildet, die mit Ätheralkohol behandelt werden, wonach Kalkprobe-*c* auf gewöhnliche Weise ausgeführt wird. Ich bekam hierdurch undeutliche und nicht beständige Reaktion vor dem Spektroskop. Erhalte ich deswegen in Fällen, wie oben angeführt, eine beständige Reaktion, mufs dieselbe von ausgewaschenem Calciumsulfat herrühren.

[2] Ich mufs hier hinzufügen, dafs, wenn 1 g reines Strontiumnitrat mit Schwefelsäure gefällt und darauf, wie oben angegeben, behandelt wird, bekomme ich keine Reaktion vor dem Spektroskop.

Lösung zu Kalkprobe-*a* benutzte, durch Reiben einen kleinen Niederschlag, in dem sich jedoch gar keine Nadeln fanden.

Man mufs darnach annehmen, dafs Probe A_I ca. 0.1 % Kalk enthielt.

Den übrig gebliebenen Teil des Hauptniederschlages wusch ich fast schwefelsäurefrei durch 5 Dekantierungen mit 1/2 Liter destilliertem Wasser, wonach ich wieder eine kleine Probe (A_{II}, Gewicht 8.5 g) herausnahm, dieselbe wurde mit Weingeist säurefrei gewaschen und getrocknet, während die Hauptportion später benutzt wurde. (Siehe Versuch No. 15, S. 353.)

Waschwasser 25. 100 ccm, auf gewöhnliche Weise behandelt, gaben bei Kalkprobe-*c* eine schwache, undeutliche und nicht beständige Reaktion.

Probe A_{II} verhielt sich ganz wie A_I und enthielt deswegen auch ca. 0.1 % Kalk.

Ich glaube deswegen nicht, dafs man auf diesem Wege die Strontiansalze vollständig von Kalk befreien kann, wenigstens nicht durch eine einzige Fällung mit Schwefelsäure; dagegen ist die Methode vortrefflich zur Fortschaffung des gröfsten Teils des Kalkes ohne wesentlichen Verlust von Strontian und dies, wenn auch die Flüssigkeit unter der Fällung stark sauer ist. Ich bemerke, dafs ich die zu 100 g Strontiumkarbonat entsprechende Menge Chlorid in einem Liter 18—20 % haltige Salzsäure gelöst und mit einem kleinem Überschufs von Schwefelsäure gefällt habe. Nach Stehenlassen bis zum nächsten Tage gofs ich die Flüssigkeit ab, und dampfte sie bis zur Trockenheit ein und wog den Rest. Das Gewicht war 3.5 g und darin war mehr als 1 g Calciumsulfat vorhanden.

Es sind mit diesen verwandten Methoden von Diehl, Rose und Sidersky vorgeschlagen worden. C. Diehl[1] hat die Löslichkeit des Calcium-, Strontium- und Baryumsulfats in einer Natriumthiosulfatlösung untersucht und hat gefunden, dafs, während das Calciumsulfat hierin viel leichter als in Wasser gelöst wird, dies nicht der Fall ist mit Strontium- und Baryumsulfat. Da Strontiumsulfat indessen hierin ebensowenig wie in Wasser unlöslich ist, benutzt er nur eine auf dies Verhältnis gegründete Methode zur qualitativen Trennung von Strontian und Kalk, während Baryt und Kalk auf diese Weise quantitativ getrennt werden können. Er führt eine durchaus stimmende Analyse an, aber dieselbe ist auf die Weise

[1] *Journ. pr. Chem.* (1860) 79, 430.

ausgeführt, dafs eine Mischung von Baryum- und Calciumsulfat, welche jede für sich gefällt sind, mit einer konzentrierten Lösung von Natriumthiosulfat behandelt wird. Da RUSSMANN[1] später versuchte die Methode anzuwenden, aber zu seinen Kontrollversuchen Baryum- und Calciumsulfat zusammen aus einer Lösung fällte, war es ihm nicht möglich, alles Calciumsulfat in Natriumthiosulfat aufzulösen, er bekam stets zu hohe Barytbestimmungen. Zu demselben Resultate kommt FRESENIUS[2] und er zeigt zugleich, worin der Fehler bei DIEHL's Kontrollbestimmungen liegt. Da die Methode also nicht einmal benutzt werden kann, Baryum- und Calciumsulfat zu trennen, wenn sie zusammen gefällt sind, läfst sich dieselbe natürlicherweise weit weniger zur Trennung von Strontium- und Calciumsulfat anwenden.

Ich will nur die Gelegenheit benutzen, auf ein Verhältnis aufmerksam zu machen, welches bei allen Methoden wiederkehrt, bei denen man die Sulfate der alkalischen Erden benutzt, nämlich darauf, dafs eine von einer gemeinsamen Lösung gefällte Mischung dieser Sulfate sich ganz anders der Lösungsmittel oder chemischen Einwirkungen gegenüber verhält, als das Verhältnis der einzelnen Sulfate jedes für sich vermuten lassen sollte.

H. ROSES[3] Methode beruht darauf, dafs eine konzentrierte Lösung von Ammoniumsulfat die Strontiansalze vollständig fällt, während Calciumsulfat in einer solchen Lösung viel leichter als in Wasser löslich ist. Er macht jedoch selbst darauf aufmerksam, dafs die Methode nicht so gute Resultate giebt als die Anwendung der verschiedenen Löslichkeit der Nitrate in Ätheralkohol, und dafs man, um die Auflösung von etwas Strontiansalz zu hindern, 50 Teile Ammoniumsulfat in gesättigter Lösung für einen Teil Strontiumsulfat anwenden mufs. Das Strontium- und Kalksalz wird in so wenig Wasser wie möglich gelöst und in einiger Zeit unter Zusatz von etwas Wasser und ein wenig Ammoniak gekocht, oder man läfst das Ganze bei gewöhnlicher Temperatur 12 Stunden lang stehen, worauf man filtriert und mit einer konzentrierten Lösung von Ammoniumsulfat wäscht. Die angeführten Versuche, welche alle von OSTEN ausgeführt sind, zeigen, dafs die Strontianbestimmungen immer zu niedrig (von 99.5 % bis 97.9 % von dem be-

[1] Inauguraldissertation (Berlin 1887), S. 15.
[2] *Zeitschr. anal. Chem.* (1891) **30**, 458.
[3] *Pogg. Ann.* (1860) **110**, 296.

rechneten) ausfallen; die Kalkbestimmungen sind noch weniger gut und fallen gewöhnlich zu hoch aus. Eine Probe, die Reinheit der getrennten Stoffe betreffend, z. B. ob das Strontiumsulfat noch Kalk enthält, wird nicht angegeben.

FRESENIUS[1] hat die Methode geprüft und sie unbrauchbar gefunden, und werde ich nur ein paar Zahlen anführen: er wandte 0.8700 g $SrCO_3$, 1.0823 g $SrSO_4$ entsprechend, an und fand 1.1098 g $SrSO_4$ und doch war eine reichliche Menge Strontiumsulfat in die Lösung gegangen; er wog den Kalk als Karbonat und behandelte ihn nach Umbildung zu Nitrat mit Ätheralkohol; dadurch blieb kalkfreies Strontiumnitrat, 0.0480 g $SrSO_4$ entsprechend, zurück.

In präparativer Hinsicht habe ich die Methode auch nicht anwendbar gefunden, oder richtiger gesagt, man kann mit einer gesättigten Ammoniumsulfatlösung wie mit verdünnter Schwefelsäure, so gut wie alles Strontian als Sulfat fällen, aber ein wenig Kalk wird mit niedergeschlagen und läfst sich nicht, wenigstens nicht einigermafsen leicht, auswaschen.

Versuch No. 3.

95 g $SrCO_{3(A)}$ und 5 g Strontiumhydroxyd werden auf gewöhnliche Weise in Salpetersäure gelöst (siehe S. 325). Die Lösung wird schwach mit Ammoniak übersättigt, bis zum Kochen erwärmt und darauf warm in eine (ca. 1 Liter) warme Ammoniumsulfatlösung (1:4) gegossen. Der hierbei ausfallende Niederschlag wurde mit der Lösung auf dem Wasserbade 3 Stunden digeriert, worauf ich die Flüssigkeit abgofs. Den Niederschlag wusch ich darauf bei Erwärmung auf dem Wasserbade unter wiederholtem Schütteln mit $^1/_2$ l Ammoniumsulfatlösung (1 : 4), die schwach ammoniakalisch gemacht war. Nach Erwärmung von einer Stunde gofs ich die Flüssigkeit ab und behandelte den zurückgebliebenen Niederschlag aufs neue mit $^1/_2$ l Ammoniumsulfatlösung u. s. w. So wusch ich 6 Mal mit $^1/_2$ l dieser Lösung, indem ich nach der anderen Waschung eine kleine Probe (A_I, Gewicht 5 g) herausnahm, ebenfalls nach der vierten (A_{II}, Gewicht 6 g) und sechsten Auswaschung (A_{III}, Gewicht 5 g). Die Hauptmenge des Sulfats, der hiernach zurückblieb, wurde durch Dekantierung mit warmem Wasser frei von Ammoniumsulfat gewaschen und zu späteren Versuchen benutzt. (Siehe Versuch No. 14, S. 349.) Die herausgezogenen Proben wurden 4—5 Mal mit warmem Wasser gewaschen, getrocknet und auf Kalk geprüft.

---

[1] *Zeitschr. anal. Chem.* (1893) **32**, 194.

1 g von einer der herausgezogenen Proben wurde wiederholte Male in der Platinschale mit 25 ccm Ammoniumkarbonatlösung erwärmt, wonach der übrig gebliebene Niederschlag schwefelsäurefrei gewaschen und darauf mit so wenig Salpetersäure als möglich behandelt, damit alles Karbonat gelöst werden konnte. Die so gewonnene Lösung kann zu einer der drei Kalkproben benutzt werden.

A_I gab bei Kalkprobe-*a* sogleich keinen Niederschlag, aber durch Reiben bekam ich einen ziemlich reichlichen Niederschlag von lauter Nadeln.

A_I gab bei Kalkprobe-*b* sogleich einen deutlichen Niederschlag von lauter Nadeln.

A_I gab bei Kalkprobe-*c* eine starke und beständige Reaktion vor dem Spektroskop.

A_{II} verhielt sich wesentlich wie A_I.

A_{III} verhielt sich ebenfalls wesentlich wie A_I, doch bestand der Niederschlag, den ich bei Kalkprobe-*a* bekam, nicht ausschliefslich aus Nadeln, sondern es fanden sich auch kürzere Formen dazwischen.

Ich nehme deswegen an, dafs A_{III} ca. $^1/_4\,^0/_0$ Kalk enthält, A_I und A_{II} dagegen ein wenig mehr.

D. Sidersky[1] giebt eine neue Methode zur Trennung von Strontian und Kalk an; dieselbe beruht auf dem Vershältnis, dafs eine neutrale Lösung einer Mischung von einem Kalk- und einem Strontiansalz durch Behandlung mit Sidersky's Flüssigkeit (200 g Ammoniumsulfat und 30 g Ammoniumoxalat in einem Liter Wasser gelöst) einen Niederschlag giebt, der aus Strontiumsulfat und Calciumoxalat besteht, welche zwei Verbindungen nach der Auswaschung durch verdünnte Salzsäure getrennt werden können. Die Methode kann auch so vereinfacht werden, dafs man in salzsaurer Lösung mit Sidersky's Flüssigkeit fällt, dadurch wird nur Strontiumsulfat abgeschieden, wonach der Kalk im Filtrat durch Übersättigung mit Ammoniak als Oxalat gefällt werden kann. Seine Kontrolanalysen sind verhältnismäfsig gut, besonders die Kalkbestimmungen, die nur ein wenig zu hoch sind. Die Strontianbestimmung fällt immer ca. $^1/_2\,^0/_0$ zu niedrig aus. Als Beweis dafür, dafs aller Kalk in Salzsäure gelöst, oder in der Lösung durch Fällung in salzsaurer Lösung verbleiben kann, und dafs umgekehrt alles Strontian als Sulfat im Niederschlage gefunden wird, führt er an, dafs die salzsaure Lösung beim Zusatz von Gypswasser keinen Niederschlag giebt und also keinen Strontian enthält, ebenso zeigte das Strontiumsulfat sich kalkfrei, denn nach Umbildung zum Karbonat, Lösung

[1] *Zeitschr. anal. Chem.* (1883) **22**, 10.

in Salzsäure und Fällung dieser Lösung mit Schwefelsäure, gab das Filtrat keinen Niederschlag mit Ammoniak und Ammoniumoxalat. Hierzu will ich nur bemerken, dafs die angewandte Probe, um Strontium in Kalksalzen nachzuweisen, nicht empfindlich ist, und was die letzte Probe betrifft, so wird selbst ein vollständig kalkfreies Strontiansalz bei Lösung in Wasser und Fällung mit Schwefelsäure, ein Filtrat geben, das mit Ammoniak und Ammoniumoxalat einen, wenn auch geringen Niederschlag giebt.

JWAN BOGOMOLETZ[1] hat die Methode SIDERSKY's einer näheren Untersuchung unterworfen und gefunden, dafs es von der Menge und der Temperatur der wirkenden Stoffe abhängt, ob die Fällung so vorgehen soll, wie von SIDERSKY angegeben, oder nicht, indem Calcium- oder Strontiumsulfat durch Kochen mit Ammoniumoxalatlösung und Calcium- oder Strontiumoxalat durch Kochen mit Ammoniumsulfatlösung versetzt werden. RUSSMANN[2] hat SIDERSKY's Methode unanwendbar gefunden, wenn dieselbe in neutraler Lösung vorgenommen wird, dagegen giebt die Fällung in passender salzsaurer Lösung (8.4 $^0/_0$ haltiger Salzsäure) verhältnismäfsig gute Resultate, eine stärkere Säure wird zu viel Strontiumsulfat lösen und eine schwächere nicht den Kalk daran hindern, mit dem Strontiansalz niedergeschlagen zu werden. Endlich hat FRESENIUS,[3] der die Fällung in salzsaurer Lösung von dem von RURSMANN angegebenen Säuregrade benutzte, gezeigt, dafs die Resultate, welche man nach dieser Methode erreicht, nur scheinbar gute sind, indem zwei Fehler einander aufheben. Ich werde ein paar Zahlen anführen: er wandte Strontiumkarbonat, 0.3233 g SrO entsprechend samt 0.4322 g $CaCO_3$ an und fand Strontiumsulfat, 0.3242 g SrO entsprechend; bildete er aber das Sulfat zu Nitrat um und behandelte dieses mit Ätheralkohol, wurde Calciumnitrat, 0.0209 g CaO entsprechend, gelöst; ebenfalls fand er 0.4332 g $CaCO_3$ scheinbar richtig, aber bei der Behandlung des von demselben gebildeten Nitrats mit Ätheralkohol, blieb Strontiumnitrat, 0.0268 g SrO entsprechend, zurück.

Ich habe deswegen auch keine besseren Resultate bei der Anwendung dieser als auch der beiden voraufgegangenen Methoden zu präprativem Zweck erwartet, und der nachfolgende Versuch bestätigte die Richtigkeit davon.

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1884), S. 1058.
[2] Inaugural-Dissertation (Berlin 1887), S. 20.
[3] *Zeitschr. anal. Chem.* (1893) **32**, 199.

Versuch No. 4.

95 g $SrCO_{3(A)}$ und 5 g Strontiumhydroxyd werden auf gewöhnliche Weise in Salzsäure gelöst, die Lösung wird bis zu einem Liter verdünnt und es werden 300 ccm 30 $^0/_0$ haltige Salzsäure zugesetzt; die Lösung wird bis zum Kochen erwärmt, worauf 600 ccm kochend heifse SIDERSKY's Flüssigkeit zugesetzt werden. Nach dem Stehen auf dem Wasserbade $^1/_2$ Stunde lang, wurde von dem abgeschiedenen Niederschlag dekantiert, worauf derselbe unter wiederholtem Schütteln auf dem Wasserbade ca. $^1/_2$ Stunde mit einer Mischung von 150 ccm 30 $^0/_0$ haltiger Salzsäure und 500 ccm SIDERSKY's Flüssigkeit erwärmt wurde. Da der Niederschlag sich gesetzt hatte, gofs ich die Flüssigkeit ab, und behandelte den zurückgebliebenen Niederschlag auf dieselbe Weise, und so weiter zu 6 Malen. Nach der anderen Waschung entnahm ich eine kleine Probe (A_I, Gewicht 6 g), und ebenfalls nach der vierten (A_{II}, Gewicht 5 g) und sechsten Waschung (A_{III}, Gewicht 8 g). Die Hauptmenge des hierdurch zurückgebliebenen Salzes wurde durch Dekantierung mit Wasser säurefrei gewaschen und danach zu einem späteren Versuch benutzt (siehe Versuch No. 16, S. 356), die entnommenen Proben dagegen wurden 4—5 Male mit warmem Wasser, danach mit Weingeist gewaschen, getrocknet und auf Kalk geprüft. Diese Kalkproben wurden auf dieselbe Weise wie die unter Versuch No. 3 gemachten Proben angestellt und gaben folgendes Resultat:

A_I gab bei Kalkprobe-*a* keine Reaktion.

A_I gab bei Kalkprobe-*b* gleich einen Niederschlag, der nach Reiben ausschliefslich aus Nadeln bestand.

A_I gab bei Kalkprobe-*c* deutliche und beständige Reaktion.

A_{II} verhielt sich ganz wie A_I.

A_{III} verhielt sich wie A_I, doch bekam ich durch Kalkprobe-*b* einen nicht so reichlichen Niederschlag.

Ich nehme deswegen an, dafs die 3 Proben 0.1—0.2 $^0/_0$ CaO enthalten.

Keine dieser 3 hier geprüften Methoden giebt also ein vollständig kalkfreies Strontiumsulfat, und ich habe dasselbe auch nicht durch kleine Veränderungen, wie durch Fällung in salzsaurer Lösung mit Schwefelsäure und Waschung mit verdünnter Salzsäure anstatt mit verdünnter Schwefelsäure erreichen können. ROSE's Methode giebt die schlechtesten Resultate, aber auch SIDERSKY's Methode hat keinen Vorzug einer einfachen Fällung mit Schwefelsäure gegenüber, besonders wenn diese Fällung in ziemlich starker salzsaurer

Lösung vorgenommen wird. Die letzte Art habe ich angewandt, um Strontiansalz von der gröfsten Menge Kalk zu befreien, die letzten Reste von Kalk habe ich zum Schlufs auf andere Weise fortgeschafft, wenn die übrigen Operationen, z. B. Reinigung von Baryt, vorgenommen waren, und keine Gefahr mehr vorhanden war, durch die angewandten Reagentien Kalk zuzuführen.

c. Trennung von Strontium und Calcium durch die verschiedene Löslichkeit der Nitrate in verschiedenen Lösungsmitteln.

Die zuerst von Stromeyer[1] benutzte Methode, Strontium und Calcium durch die verschiedene Löslichkeit der Nitrate in absolutem Alkohol oder, wie von Rose[2] vorgeschlagen, in Ätheralkohol zu trennen, ist oft benutzt worden, sowohl bei präparativen wie bei analytischen Arbeiten. Man kann inzwischen nicht, selbst bei wiederholtem Auskochen von festem Strontiumnitrat mit Alkohol alles Calciumnitrat ausziehen, ein Teil davon kann erst in Alkohol gelöst werden, nachdem das Strontiumnitrat in Wasser gelöst, und die Lösung aufs Neue bis zur Trockenheit eingedampft ist, und gewöhnlich mufs diese Auflösung und Eindampfung mehr als einmal vorgenommen werden, bevor es gelingt, durch Alkohol alles Calciumnitrat herauszuziehen. Ich habe versucht, durch Abänderung der Methode schneller ein kalkfreies Salz zu bekommen z. B. durch Fällung einer gesättigten wässerigen Lösung von Strontiumnitrat mit Weingeist, möglicherweise unter Zusatz von ein wenig Äther. Da eine Eindampfung einer gröfseren Menge Strontiumnitratlösung bis zur absoluten Trockenheit sowohl zeitraubend als auch ziemlich beschwerlich ist, konnte ebenfalls Grund vorhanden sein, die leicht ausführbare Eindampfung zu einer breiartigen Masse und Auskochen derselben mit Weingeist zu prüfen, indem man hier nicht eine absolute theoretische Ausbeute erwarten müfste. Selbstverständlich wird man zu präparativen Arbeiten nicht den teuren absoluten Alkohol, sondern Weingeist, wenn erforderlich mit wenig gewöhnlichen Äther gemischt, benutzen. Die folgenden Versuche sollen Klarheit darüber geben, welches Verfahren man hier mit dem gröfsten Vorteil benutzen könnte.

---

[1] *Gilb. Ann.* (1813) **43**, 231.
[2] *Pogg. Ann.* (1860) **110**, 296.

Versuch No. 5.

95 g $SrCO_{3(A)}$ und 5 g Strontiumhydroxyd werden auf gewöhnliche Weise in Salpetersäure gelöst, und die Lösung bis zur Trockenheit eingedampft, der Rest wird in so wenig warmem Wasser als möglich gelöst und warm in 400 ccm Weingeist filtriert; nach Stehenlassen von ein paar Stunden in kaltem Wasser wurde filtriert, und der Niederschlag vor der Luftpumpe sorgfältig viermal mit Weingeist gewaschen und getrocknet. Der Niederschlag B_I wog 78 g, während die volle Ausbeute von Strontium- und Baryumnitrat 127.3 g sein würde; ich habe also 61.3% von dem berechneten bekommen. B_I wurde aufs neue in so wenig Wasser als möglich gelöst und wie früher mit 400 ccm Weingeist gefällt, ich bekam hierdurch B_{II}, welches 51.1 g (also 66.5% des Ausgangsproduktes) wog. 1 g von B_{II} gab bei Kalkprobe-*c* eine undeutliche und nicht beständige Reaktion, dasselbe war also fast kalkfrei. Der Rest von B_{II}, 50.1 g wurde in so wenig Wasser wie möglich gelöst und wie oben mit 400 ccm Weingeist gefällt. Ich bekam dadurch B_{III}, welches 33.7 g (also 67.3% des Ausgangsproduktes) wog. Dieses Salz zeigte sich als kalkfrei.

Man sieht hieraus, dafs man verhältnismäfsig leicht ein kalkfreies Strontiumnitrat bekommen kann, denn die oben beschriebenen Operationen sind leicht auszuführen und beanspruchen keine lange Zeit, aber die Ausbeute läfst viel zu wünschen übrig, indem man bei jeder Fällung $^1/_3$ von dem vorhandenen Nitrat verliert. Ich habe deswegen versucht, eine bessere Ausbeute zu bekommen, teils durch Zusatz einer geringen Menge Äthers (Versuch No. 6), teils durch Eindampfung der wässerigen Lösung der Nitrate zu einem Brei und Auskochen desselben mit Weingeist (Versuch No. 7); bei diesen zwei Versuchen habe ich aufserdem beständig die Kalkmenge kontrolliert, sowohl in dem zurückgebliebenen Strontiumnitrat, als in der weingeistigen Lösung.

Versuch No. 6.

95 g $SrCO_{3(A)}$ + 5 g Strontiumhydroxyd werden auf gewöhnliche Weise in so wenig Salpetersäure als möglich aufgelöst, und die Lösung bis zur Trockenheit eingedampft. Der Rest wird in so wenig warmem Wasser als möglich gelöst und unter wiederholtem Umrühren warm in 400 ccm Weingeist filtriert; nach Stehenlassen von $^1/_2$ Stunde setzte ich portionsweise und unter Umrühren 100 ccm Äther hinzu, worauf das Ganze ein paar Stunden in kaltem Wasser stand. Darnach wurde vor der Luftpumpe filtriert und der Nieder-

schlag sorgfältig ein paarmal mit einer Mischung von gleichen Raumteilen Weingeist und Äther gewaschen, wonach derselbe getrocknet wurde.

Der Niederschlag B_I wog 85 g, also 66.8 % von dem berechneten (127.3 g). Das Filtrat und der Waschweingeist wurden nach Abdestillieren vom Weingeist bis zur Trockenheit eingedampft; der Rest F_I wog 50 g, davon waren also 42.3 g Baryum- und Strontiumnitrat, das übrige Calcium- und Natriumnitrat.

Untersuchung von B_I und F_I.

B_I gab bei Kalkprobe-*b* wohl nicht sofort Niederschlag, aber durch Reiben bekam ich einen starken Niederschlag von Nadeln, jedoch mit einzelnen anderen Formen vermischt.

B_I gab bei Kalkprobe-*c* eine beständige und deutliche, aber doch schwache Reaktion.

F_I gab bei Kalkprobe-*a* sogleich einen starken Niederschlag von lauter Nadeln.

80 g von B_I wurden in so wenig Wasser als möglich gelöst und wie oben mit 400 ccm Weingeist und darnach mit 100 ccm Äther gefällt. Ich bekam dadurch den Niederschlag B_{II}, der nach Waschung und Trocknen 55.0 g wog, also 68.8 % des Ausgangsproduktes, samt bei Eindampfung des Filtrats, F_{II}, der 23.5 g wog.

Untersuchung von B_{II} und F_{II}.

B_{II} gab bei Kalkprobe-*b* keine Reaktion.

B_{II} gab bei Kalkprobe-*c* undeutliche und nicht beständige Reaktion.

F_{II} gab bei Kalkprobe-*a* keine Reaktion.

F_{II} gab bei Kalkprobe-*b* sogleich einen kleinen Niederschlag von lauter Nadeln.

50 g von B_{II} wurden in Wasser gelöst und wie oben mit 400 ccm Wein und 100 ccm Äther gefällt, während das Filtrat eingedampft wurde; ich bekam auf diese Weise B_{III} von Gewicht 38 g, also 76 % des Ausgangsproduktes und F_{III} von Gewicht 11.5 g.

Untersuchung von B_{III} und F_{III}.

B_{III} gab bei Kalkprobe-*c* keine Reaktion.

F_{III} gab bei Kalkprobe-*b* keine Reaktion.

F_{III} gab bei Kalkprobe-*c* eine beständige und deutliche, aber schwache Reaktion.

Versuch No. 7.

95 g $SrCO_{3(A)}$ und 5 g Strontiumhydroxyd werden in so wenig Salpetersäure als möglich gelöst, die Lösung bis zur Trockenheit eingedampft, der Rest in Wasser gelöst und die Lösung in einer

grofsen Porzellanschale durch direkte Flamme unter beständigem Umrühren zu einer breiartigen Masse eingedampft. Hierzu setzte ich, während die Masse noch 80° bis 100° warm war, 200 ccm Weingeist, und liefs nach sorgfältigem Umrühren das Ganze ein paar Stunden in kaltem Wasser stehen. Danach wurde es vor der Luftpumpe filtriert und der Niederschlag sorgfältig 3—4 mal mit Weingeist gewaschen und getrocknet.

Der Niederschlag B_I wog 120 g, also 94.3 % des berechneten (127.3 g). Das Filtrat und das Waschwasser gaben durch Abdestillation vom Weingeist und Abdampfen bis zur Trockenheit einen Rest F_I, der 16 g wog und also 7.3 g Strontium- und Baryumnitrat enthielt, während das übrige aus Calcium- und Natriumnitrat bestand.

Untersuchung von B_I und F_I.

B_I gab bei Kalkprobe-*a* keine Reaktion.

B_I gab bei Kalkprobe-*b* gleich einen kleinen Niederschlag, der ausschliefslich aus Nadeln bestand.

F_I gab bei Kalkprobe-*a* gleich einen bedeutenden Niederschlag von lauter Nadeln.

115 g von B_I wurde in Wasser gelöst, filtriert und nach Eindampfung wie oben mit 200 ccm Weingeist behandelt. Ich bekam auf diese Weise den Niederschlag B_{II}, der 108.5 g wog, also 94.3 % des Ausgangsproduktes, samt durch Eindampfung des Filtrats F_{II}, welches 5.5 g wog.

Untersuchung von B_{II} und F_{II}.

B_{II} gab durch Kalkprobe-*b* einen kleinen Niederschlag, der nur wenige Nadeln enthielt.

B_{II} gab durch Kalkprobe-*c* eine beständige und deutliche, aber nicht starke Reaktion.

F_{II} gab durch Kalkprobe-*a* nach Reiben einen Niederschlag aus lauter Nadeln bestehend.

100 g von B_{II} wurde in Wasser gelöst und die Lösung nach Eindampfen wie oben mit 200 ccm Weingeist behandelt. Auf diese Weise bekam ich B_{III}, der 94.5 g wog, also 94.5 % des Ausgangsproduktes, samt durch Eindampfung des Filtrats F_{III}, das 5.0 g wog.

Untersuchung von B_{III} und F_{III}.

B_{III} gab bei Kalkprobe-*b* keine Reaktion.

B_{III} gab bei Kalkprobe-*c* eine undeutliche und nicht beständige Reaktion.

F_{III} gab bei Kalkprobe-*a* keine Reaktion.

F_{III} gab bei Kalkprobe-*b* sogleich eine kleine Unklarheit, durch Reiben einen Niederschlag von lauter Nadeln.

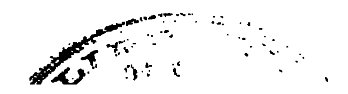


Tabelle III. Versuch No. 6.

Die Bezeichnung des Niederschlages	Das Gewicht des Niederschlages	Die Ausbeute in % von dem berechneten	Der Kalkinhalt
B_I	85.0 g	66.8 %	ca. 0.05 %
B_{II}	55.0 g	68.8 %	weniger als 0.017 %
B_{III}	38.0 g	76.0 %	kalkfrei

Tabelle IV. Versuch No. 7.

Die Bezeichnung des Niederschlages	Das Gewicht des Niederschlages	Die Ausbeute in % von dem berechneten	Der Kalkinhalt
B_I	120.0 g	94.3 %	0.05—0.25 %
B_{II}	108.5 g	94.3 %	0.01—0.05 %
B_{III}	94.5 g	94.5 %	weniger als 0.01 %

Bevor ich die Resultate bespreche, welche aus diesen Versuchen gezogen werden können, mufs ich auf ein einzelnes Verhältnis, welches hier eine Rolle spielt und auf ein paar diesbezügliche kleinere Versuche aufmerksam machen. Dampfe ich eine Nitratlösung zu einem Brei ein und behandle diesen mit Weingeist, so wird ein Gehalt von Baryumnitrat keinen Einflufs auf die Ausbeute von den im Weingeist unlöslichen Nitrate haben, anders dagegen, wenn ich eine gesättigte Nitratlösung mit Weingeist fällen soll. Das Baryumnitrat fordert zu seiner Lösung mehr Wasser als dieselbe Menge Strontiumnitrat; die Lösung wird deswegen im ganzen mehr verdünnt werden, wenn das vorliegende Strontiumnitrat Baryumnitrat enthält, als wenn es barytfrei ist, und die Ausbeute wird deswegen geringer werden.

Versuch No. 8.

45 g barytfreies Strontiumnitrat (siehe Versuch No. 15, S. 353) werden in so wenig warmem Wasser als möglich gelöst und warm in 400 ccm Weingeist filtriert; nach Stehenlassen von ein paar Stunden in kaltem Wasser wird abfiltriert und der Niederschlag 3—4mal mit Weingeist gewaschen. Ausbeute: 33 g, also 73.3% vom Ausgangsprodukte.

Versuch No. 9.

50 g barytfreies Strontiumnitrat (siehe Versuch No. 11, S. 343) werden wie bei Versuch No. 8 behandelt, nur wird zur Fällung

400 ccm Weingeist und 100 ccm Äther gebraucht. Ausbeute: 39.5 g, also 79.0 % vom Ausgangsprodukte.

Will man die Fällung einer gesättigten Strontiumnitratlösung mit Weingeist ausführen, was am schnellsten zu einem kalkfreien Strontiumnitrat führt, mufs man daher auf folgendes acht geben:

1. dafs der Baryt am besten zuerst fortgeschafft werden mufs, da die Ausbeute bei der Anwendung derselben Menge Weingeist dadurch eine bessere wird. (Versuch No. 8 und No. 5 : 73.3 % anstatt 67.3 %.)

2. dafs die Ausbeute, wenn auch nur wenig, eine bessere wird, wenn man zugleich Äther anwendet. (Versuch No. 9 u. No. 8 z. B.: 79.0 % anstatt 73.3 %.)

3. dafs die Ausbeute selbstverständlich steigt, je mehr Weingeist in Verhältnis zu der vorhandenen Wassermenge angewandt wird (z. B. Versuch No. 6, Steigerung von 66.8 % zu 76 %).

Ich habe jedoch auf Grund der weit besseren Ausbeute und des geringen Verbrauches von Weingeist vorgezogen, das in Versuch No. 7. befolgte Verfahren anzuwenden, indem ich, wie früher besprochen (siehe S. 334), das Strontiansalz durch Fällung in salzsaurer Lösung mit Schwefelsäure von der Hauptmenge des Kalkes befreie und, nach Umbildung des gefällten Strontiumsulfats zu Nitrat und Fortschaffung von Baryt, das Nitrat auf die in Versuch No. 7 angegebene Weise reinige; zwei oder drei Reinigungen geben mir dann ein kalkfreies Strontiumnitrat.

P. E. Browning[1] hat eine neue Methode zur quantitativen Trennung von Strontium- und Calciumnitrat eingeführt, indem er auf folgende Weise arbeitet:[2] Die Nitrate werden in einem Becherglas in so wenig Wasser als möglich gelöst, worauf 30 ccm Amylalkohol zugesetzt werden. Nach Kochen auf einer grofsen Asbestplatte (der entzündbaren Dämpfe wegen) ist alles Wasser fortgekocht und das Strontiumnitrat niedergeschlagen, während das Calciumnitrat von dem Amylalkohol gelöst ist. Selbst bei Anwendung von reinem Calciumnitrat setzt sich auf Boden und Seiten des Becherglases ein geringer ungelöster Rest (0.0003—0.0004 g) der, wie er meint, von einem organischen Kalksalz herrührt, welches durch Dekomposition von Calciumnitrat unter gleichzeitiger Oxydation vom

---

[1] *Amer. Journ. Sc.* (1892) [3] **43**, 50.

[2] Diese Methode ist in ein paar weniger wesentlichen Punkten in einer späteren Abhandlung geändert. *Amer. Journ. Sc.* (1892) [3] **44**, 462.

Amylalkohol gebildet ist. Bei der Trennung von Strontium- und Calciumnitrat mufs deswegen der zuerst gefällte Niederschlag nach Waschen mit wasserfreiem Amylalkohol und Trocknen, in Wasser und einigen Tropfen Salpetersäure gelöst werden, die Lösung bis zur Trockenheit eingedampft und der Rest aufs neue in Wasser gelöst werden, worauf die Behandlung mit dem Amylalkohol wiederholt wird. Da Strontiumnitrat wohl schwer-, aber nicht unlöslich in Amylalkohol ist, führt er eine Korrektion ein, und mit Anwendung derselben fallen seine Analysen verhältnismäfsig gut aus. Die Strontianbestimmungen fallen jedoch durchschnittlich zu hoch aus, die Kalkbestimmungen zu niedrig, es ist ein bedeutender Fehler, wenn er nur einmal trennt, aber ein unbedeutender, wenn er doppelte Auskochung benutzt; eine Probe für die Reinheit des Niederschlages führt er nicht an.

Betreffs einer präparativen Anwendung dieser Methode bemerke ich folgendes:

Die gesättigte Lösung der Nitrate mischt sich nicht mit dem Fuselöl (ich benutzte gewöhnliches Handelsfuselöl), sondern stellt sich als eine ölige Flüssigkeit dar. Zur Verdampfung des Wassers benutzte ich stets Kochen auf Sandbad, auf einem der neuen, mit Sicherheitsnetz versehenen BUNSEN'schen Brenner angebracht,[1] gleichviel, ob ich offene Gefäfse oder mit Verschlufsapparaten versehene Kolben gebrauchte. Die letzte Art fand ich aus mehreren Gründen am bequemsten; ich nahm da die Kochung in einer konischen Kochflasche vor, die mit einem Kugelapparat mit Platindrahtnetz zu fraktionierter Destillation versehen war, und dieser Apparat war wieder mit einem gewöhnlichen Kühlapparat verbunden. Auf diese Weise kann alles Fuselöl, welches zusammen mit dem Wasser in reichlicher Menge verdampft, wieder gewonnen werden, und doch erfordert der Versuch nicht ungewöhnlich lange Zeit.

Eine Lösung von Strontiumnitrat, 100 g Strontiumkarbonat entsprechend, kann durch Kochen mit Fuselöl im Laufe von ein paar Stunden von allem Wasser befreit werden, wenn man eine kräftige Lampe anwendet. Der erste Teil des Kochens, bevor das Strontiumnitrat sich auszuscheiden beginnt, geht stofsweise vor sich, doch kann dies durch Zusatz von Granaten verhindert werden; sobald das Strontiumnitrat sich auszuscheiden beginnt, wird das

---

[1] Gasmesser- und Gasapparaten-Fabrik der Aktiengesellschaft für Wasserleitungen, Beleuchtungs- und Heizungsanlagen, Wien.

Kochen ruhiger und verläuft sehr regelmäfsig, bis das letzte Wasser ausgetrieben werden soll, dann spritzt die Masse stark. Erst wenn dies Spritzen aufgehört hat, und das Fuselöl danach vollständig ruhig circa $^1/_2$ Stunde gekocht hat, kann man gewifs sein, dafs jede Spur von Wasser ausgetrieben ist. Die vorläufigen Versuche gaben eine ungefähr quantitative Ausbeute von Strontiumnitrat, und wenigstens der gröfste Teil des Kalkes verblieb im Fuselöl gelöst.

Ich werde nun die Hauptversuche No. 10 und 11 besprechen.

Versuch No. 10.

95 g $SrCO_{3(A)}$ und 5 g Strontiumhydroxyd werden auf gewöhnliche Weise in Salpetersäure gelöst, die Lösung bis zur Trockenheit eingedampft, der Rest in so wenig Wasser als möglich gelöst und in einen konischen Kolben von 1 $^1/_2$ l filtriert. Hierzu setzte ich 300 ccm Fuselöl und kochte, wie vorhin beschrieben, in ein paar Stunden, indem ich als Erstattung des verdampften Fuselöls unter dem Kochen 200 ccm und später 100 ccm zusetzte. Nach dem Kochen waren in dem Kolben ca. 100 ccm Fuselöl zurückerhalten, dies wurde abgegossen (F_I), der Niederschlag auf einen Trichter mit durchlöcherter Filtrierplatte und Filtrierscheibe gebracht und verschiedene Male mit frischem Fuselöl gewaschen. Der Niederschlag wurde ohne vorausgegangenes Trocknen aufs neue in so wenig Wasser als möglich gelöst und die Lösung in die gereinigte Kochflasche filtriert, worauf ganz dieselbe Behandlung, wie oben beschrieben, vorgenommen wurde, und dies wurde endlich zum dritten Male wiederholt. Ich bekam hierdurch einen anderen Fuselölauszug (F_{II}) und einen dritten (F_{III}) und aufserdem als Schlufsprodukt ein Strontiumnitrat, welches zur Befreiung von Fuselöl mit Weingeist gewaschen und danach getrocknet wurde. Dieser Niederschlag (B) wog 119 g, also 93 $^0/_0$ von dem berechneten (127.3 g); die Ausbeute mufs also, selbst nach drei Behandlungen, als sehr gut bezeichnet werden, leider aber ist das Salz nicht kalkfrei.

B gab bei Kalkprobe-*a* keine Reaktion.

B gab bei Kalkprobe-*b* sofort keinen Niederschlag, aber durch Reiben bekam ich einen bedeutenden Niederschlag von lauter Nadeln.

B gab bei Kalkprobe-*c* beständige und deutliche Reaktion.

Das Salz enthält daher ca. 0.1 $^0/_0$ Kalk.

Die Untersuchung der verschiedenen Fuselölauszüge wurden auf folgende Weise vorgenommen: 25 ccm wurden in einer Platin-

schale bis zur Trockenheit eingedampft, der Rest schwach geglüht und danach mit Salpetersäure befeuchtet; nach Abdampfung der Salpetersäure wurde der Rest zu Kalkprobe-*a* benutzt. 25 ccm Handelsfuselöl gaben, auf diese Weise behandelt, einen Rest, in dem ich auf spektroskopischem Wege kaum eine Spur von Kalk nachweisen konnte.

25 ccm von F_I gaben bei Kalkprobe-*a*, nach dem gewöhnlichen Zusatz von 8 ccm verdünnter Schwefelsäure, nach Hinstellen von $^1/_2$ Stunde, keinen Niederschlag; danach mit Ammoniak übersättigt, bekam ich einen grofsen Niederschlag von Gips (leicht löslich in verdünnter Schwefelsäure) und das Filtrat davon gab selbstverständlich einen grofsen Niederschlag mit Ammoniumarsenat.

25 ccm von F_{II}, wie F_I behandelt, verhielten sich ebenso wie dieses, doch war der Gipsniederschlag nicht so reichlich.

25 ccm von F_{III} gaben durch Fällung mit verdünnter Schwefelsäure und darauf folgender Übersättigung mit Ammoniak keinen Gipsniederschlag, aber durch Zusatz von Ammoniumarsenat bekam ich sogleich einen kleinen Niederschlag und durch Reiben einen gröfseren von lauter Nadeln.

Dieser Versuch zeigt, dafs ein grofser Teil des Kalkes wohl durch die erste Auskochung mit Fuselöl ausgezogen ist, aber dafs doch ein bedeutender Teil mit herabgerissen ist und in der anderen Auskochung gefunden wird, ja selbst in der dritten Auskochung und im Niederschlage selbst werden noch verhältnismäfsig bedeutende Mengen Kalk gefunden. Dafs dies von der Bildung einer organischen Säure und der Fällung der entsprechenden Menge Kalksalz herrühren sollte, glaube ich kaum; Kalk- und Strontiansalz werden hier ganz sicher ungefähr in dem Mengenverhältnis gefällt werden, in dem sie zusammen gefunden werden, also verhältnismäfsig wenig Kalk- und viel Strontiansalz, aufserdem müfste dieses organische Kalksalz löslich in Wasser sein, denn das gefällte Nitrat wird so gut wie klar in Wasser gelöst, und es sind ja ziemlich grofse Mengen, um welche es sich handelt. Eher glaube ich, dafs es geradezu Calciumnitrat ist, welches bei der Ausfällung oder richtiger bei der Eindampfung mit herabgerissen ist, denn die Abscheidung von Strontiumnitrat geschieht gewifs hauptsächlich auf Grund der Verdampfung des Wassers und nicht wegen Gegenwart von Amylalkohol. In den folgenden Versuchen habe ich inzwischen Rücksicht auf diese problematische, organische Säuren genommen, ohne bessere Resultate zu erreichen.

Versuch No. 11.

55 g Strontiumnitrat, welches im voraus von Baryt (Versuch No. 16, S. 356) und aufserdem von der Hauptmenge von Kalk (Versuch No. 4, S. 333) befreit war, so dafs es an Unreinheiten nur 0.1 %—0.2 % Kalk enthielt, wurde in so wenig Wasser als möglich gelöst, worauf die Lösung nach Filtrierung einmal mit Fuselöl genau auf dieselbe Weise behandelt wurde, wie bei den voraufgegangenen Versuchen. Das Fuselöl (F_I) wurde abgegossen und der Niederschlag (B_I) ein paarmal mit Fuselöl und ein paarmal mit Weingeist gewaschen. Nach dem Trocknen wurde der Niederschlag, der 53.6 g wog, in einer Platinschale unter beständigem Umrühren nach und nach erwärmt bis zur Rotglühhitze, um die möglicherweise anwesenden organischen Säuren zu zersetzen. Nach Abkühlung wird die Masse mit Salpetersäure durchfeuchtet und der Überschufs derselben durch vorsichtige Erwärmung ausgetrieben, das zurückgebliebene Strontiumnitrat wird in so wenig Wasser als möglich gelöst, in eine konische Kochflasche filtriert und ganz wie vorhin mit Fuselöl behandelt. Ich bekam dadurch einen anderen Fuselauszug (F_{II}) und einen Niederschlag (B_{II}), der nach der Waschung mit Weingeist und dem Trocknen 52 g wog, von denen 50 g zum Versuch No. 9, S. 338, benutzt wurden.

Untersuchung dieser Produkte.

B_{II} gab bei Kalkprobe-*b* sogleich keinen Niederschlag, durch Reiben aber bekam ich einen kleinen Niederschlag, der nur ganz wenige Nadeln enthielt.

B_{II} gab bei Kalkprobe-*c* eine schwache, aber deutliche und beständige Reaktion.

B_{II} enthält deswegen zwischen 0.01 und 0.05 % Kalk.

F_I und F_{II} wurden wie die entsprechenden Proben bei Versuch No. 10 untersucht.

25 ccm von F_I gaben bei Kalkprobe-*a* nach Eindampfung etc. keinen Niederschlag bei Zusatz von Schwefelsäure, auch nicht bei Übersättigung mit Ammoniak, ja nicht einmal bei Zusatz von Ammoniumarsenat bekam ich einen Niederschlag, erst durch Reiben erhielt ich eine reichliche Abscheidung von lauter Nadeln.

25 ccm von F_{II} gaben, behandelt wie F_I, keine Reaktion bei Anwendung von Kalkprobe-*a*.

25 ccm von F_{II} gaben nach Eindampfung etc. und Anwendung des Restes zur Kalkprobe-*b*, sogleich keinen Niederschlag, durch Reiben aber bekam ich einen geringen Niederschlag, der ausschliefslich aus Nadeln bestand.

Man sieht also, dafs die letzte, geringe Menge Kalk nur äufserst schwierig auf diese Weise durch Amylalkohol herausgezogen werden

kann. Trotz der vorzüglichen Ausbeute, welche die Methode giebt, mufs sie deswegen gleichwohl als unanwendbar betrachtet werden.

d. Trennung von Strontium und Calcium durch die verschiedene Löslichkeit der Chloride in konzentrierter Salzsäure und Äther.

Bei einem Versuch, der später besprochen werden soll (siehe Versuch No. 21, S. 368), versuchte ich, Strontium und Baryum bei fraktionnierter Fällung mit Chlorwasserstoffsäure, welche gasförmig zu der Flüssigkeit geleitet wurde, zu trennen. Es zeigte sich bei diesem Versuch, dafs Strontiumchlorid fast vollständig durch Chlorwasserstoffsäure unter Zusatz von ein wenig Äther aus einer Lösung gefällt werden kann, während nun sehr kleine Mengen Kalk gefällt werden. Dieses Verhältnis habe ich zu benutzen versucht, um Strontiumchlorid von Calciumchlorid zu befreien, aber es gelang mir nicht, auf diese Weise ein vollständig kalkfreies Strontiansalz zu bekommen.

Versuch No. 12.

Zu diesem Versuch wurde ein Strontiumchlorid benutzt, welches im voraus von Baryt (Versuch No. 14, S. 349) und der gröfsten Menge Kalk (Versuch No. 3, S. 330) befreit worden war, so dafs es von Unreinigkeiten nur ca. $^1/_4$ $^0/_0$ Kalk enthielt; nach dem Versuch zeigte es sich, dafs Strontiumchlorid, 48 g Strontiumkarbonat entsprechend, gefunden wurde. Nach Lösung des Chlorids in so wenig Wasser als möglich, wurde dasselbe warm in einen Kolben filtriert, worauf ich, unter beständigem Umrühren mit einem Rührapparat aus einem Scheidetrichter 1 l konzentrierter Salzsäure (39 $^0/_0$ HCl) zutröpfeln liefs und nach Abkühlung 200 ccm Äther hinzusetzte. Schon beim Zusetzen der ersten Tropfen Salzsäure begann das Strontiumchlorid sich abzuscheiden und zum Schlufs hatte ein sehr voluminöser Niederschlag von schönen Nadeln sich abgeschieden; nach Stehenlassen während einiger Zeit in kaltem Wasser, wurde die obenstehende Flüssigkeit abgegossen, der Niederschlag in einen, mit durchlöcherter Filtrierplatte und Filtrierscheibe versehenen Trichter gebracht, von der Mutterlauge durch Pressung vor der Luftpumpe befreit, hierauf mit einer abgekühlten Mischung von zwei Raumteilen konzentrierter Salzsäure und einem Raumteil Äther gewaschen. Der Niederschlag wurde vor der Luftpumpe von Äther befreit und danach in Wasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak gefällt und filtriert, wonach das Filtrat durch Fäl-

lung mit Ammoniumkarbonat 46 g Strontiumkarbonat (B) lieferte. Die stark salzsaure Mutterlauge von der Krystallisation des Strontiumchlorids wurde bis zur Trockenheit eingedampft, der Rest in Wasser gelöst und nach Übersättigung mit Ammoniak und Filtrierung gab die Lösung mit Ammoniumkarbonat 2 g Strontiumkarbonat (F).

B gab bei Kalkprobe-*a* keine Reaktion.

B gab bei Kalkprobe-*b* sogleich eine unklare Flüssigkeit und durch Reiben bekam ich einen bedeutenden Niederschlag von lauter Nadeln.

B gab bei Kalkprobe-*c* beständige und deutliche Reaktion.

B enthielt also ca. 0.1 % Kalk.

F gab bei Kalkprobe-*a* sogleich einen großen Niederschlag von lauter Nadeln.

Wie man sieht, ist die Ausbeute zufriedenstellend, und ein Teil des Kalkes ist fortgeschafft, aber doch lange nicht die ganze Kalkmenge. Man könnte dies als davon herrührend denken, daſs ich von einer gesättigten Strontiumchloridlösung ausgegangen bin, und daſs die Fällung mit Salzsäure eine so plötzliche und reichliche Abscheidung gegeben hat, daſs das Calciumchlorid mit herabgerissen ist. Um diesem zu entgehen, habe ich in dem folgenden Versuche eine verdünnte Strontiumchloridlösung gebraucht und von derselben sehr langsam durch Zuleitung gasförmigen Chlorwasserstoffs das Chlorid abgeschieden. Da ich auf diese Weise die ganze Lösung vollständig mit Chlorwasserstoffsäure sättigen konnte, habe ich nicht Äther hinzuzusetzen gebraucht, um eine ungefähr vollständige Fällung zu bekommen.

Versuch No. 13.

Hierzu wurde eine Strontiumchloridlösung benutzt, die im voraus von Baryt und der Hauptmenge des Kalkes (siehe Versuch No. 17, S. 360) befreit worden war und welche Strontiumchlorid, 74 g Strontiumkarbonat entsprechend, enthielt. Zu der vorliegenden Lösung setzte ich unter Abkühlung konzentrierte Salzsäure, bis Strontiumchlorid auszukrystallisieren begann und danach Wasser, um dieses wieder zu lösen; die Lösung, welche ca. 1 l betrug, wurde danach in einen Kolben gebracht und, indem die Flüssigkeit beständig mit einem Rührapparat gut umgerührt wurde, Chlorwasserstoffsäure bis zur Sättigung eingeleitet und der Kolben beständig durch kaltes Wasser abgekühlt. Nach Stehenlassen wurde die Mutterlauge (F_I) von dem gefällten Chlorid abgegossen, letzteres auf einen Filter gebracht und, wie in dem vorhergehenden Versuch an-

gegeben, gewaschen. Der rein gewaschene und von Äther befreite Niederschlag wurde in Wasser gelöst, worauf diese wässerige Lösung ganz derselben Behandlung unterworfen wurde, wie die ursprüngliche Strontiumchloridlösung. Ich bekam hierdurch eine andere Mutterlauge (F_{II}) und einen Niederschlag von Strontiumchlorid, der durch Auflösung und Fällung auf gewöhnliche Weise den Niederschlag B, 70.3 g Strontiumkarbonat, ergab. Ferner bekam ich durch Eindampfen u. s. w. von F_I, 1.8 g Strontiumkarbonat und von F_{II}, 1.7 g Strontiumkarbonat.

B gab bei Kalkprobe-*a* keine Reaktion.

B gab bei Kalkprobe-*b* sogleich eine kleine Unklarheit, durch Reiben einen deutlichen Niederschlag von lauter Nadeln.

B gab bei Kalkprobe-*c* eine beständige und deutliche Reaktion.

B enthielt also 0.1 °/₀ Kalk.

Sowohl F_I wie F_{II} gab bei der Kalkprobe-*a* sogleich einen Niederschlag von lauter Nadeln.

Wie man sieht, ist die Ausbeute ganz vorzüglich, aber es scheint nicht möglich, auf diesem Wege ein kalkfreies Strontiumchlorid zu erreichen. Da zugleich die Methode viel umständlicher als die früher besprochenen Reinigungen des Nitrats durch Weingeist ist, habe ich keine weiteren Veränderungen versucht, um dieselbe zu verbessern.

e. Trennung von Strontium und Baryum durch das verschiedene Verhalten der Sulfate den Alkalikarbonaten gegenüber, und Behandlung von sauren, barythaltigen Strontiansalzlösungen mit kleinen Mengen von Schwefelsäure.

Während Calcium- und Strontiumsulfat durch Behandlung mit Alkalikarbonaten vollständig zu Karbonaten umgebildet werden, wird Baryumsulfat gar nicht oder doch nur äufserst gering bei einer solchen Behandlung beeinflufst. Dieses Verhältnis ist zu einer Trennungsmethode der obengenannten drei Stoffe benutzt worden zuerst von ROSE[1] und später von J. REINSCH.[2] Der letztgenannte Verfasser hat gar keine Versuche dafür, dafs die Methode zu einer solchen Trennung benutzt werden kann, er führt nur an, und hat augenscheinlich auch nicht andere als ein paar Versuche mit reinen

[1] *Pogg. Ann.* (1855) **95**, 284.

[2] *Neues Jahrbuch für Pharmacie und verwandte Fächer* (1870) **33**, 206; **34**, 11.

Sulfaten oder richtiger gesagt ungemischten Sulfaten angestellt, denn es sind Naturprodukte, die er anwendet. ROSE dagegen geht viel gründlicher zu Werke und hat durch WEBER mehrere Versuche ausführen lassen, die eine verhältnismäfsig gute Trennung der obengenannten Sulfate ergaben. Dennoch geht ein und derselbe Fehler durch alle Versuche; er benutzt nämlich zu diesen Versuchen im voraus als Sulfate gefällte und danach abgewogene Mengen, und es ist merkwürdig, dafs ihm nicht selbst das Mifsliche hierin klar geworden ist, denn es tritt deutlich bei einer anderen Reihe von Versuchen hervor, die er ebenfalls in dieser Abhandlung[1] bespricht. Er hat vergebens versucht, eine Trennungsmethode des verschiedenen Verhaltens der Karbonate den Alkalisulfaten gegenüber zu begründen, aber es ist ihm nicht gelungen. Er benutzt zu diesen Versuchen abgewogene Mengen Baryumkarbonat (ein sehr fein pulverisertes Witherit) und Calciumkarbonat, aber bekommt stets viel zu wenig Baryumsulfat, nur ein einziges Mal bekommt er zuviel, aber da hat er auch erst die zusammen gemischten Karbonate in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak und Ammoniumkarbonat gefällt und den reingewaschenen Niederschlag mit Kaliumsulfat behandelt. Übrigens werde ich nicht näher auf seine Versuche eingehen, sondern nur das Schlufsresultat anführen, zu dem er kommt. Man kann Calcium- und Strontiumsulfat einerseits, von Baryumsulfat andererseits trennen, 1) durch Behandlung mit dem dreifachen Gewicht Calciumkarbonat bei gewöhnlicher Temperatur, Abgiefsen der Flüssigkeit und Wiederholung der Behandlung zu im ganzen 4 Malen im Laufe von 2 Tagen, 2) durch Erwärmen auf dem Wasserbade mit dem gleichen Gewicht Kaliumsulfat und dem dreifachen Gewicht Kaliumkarbonat, und endlich 3) bei Behandlung, am besten in der Kälte, mit Ammoniumkarbonat. FRESENIUS[2] hat später die Anwendung vorstehender Methoden in quantitativer Beziehung einer ziemlich eingehenden Untersuchung unterworfen und ist zu dem Resultate gekommen, dafs sie ganz unbrauchbar sind, indem besonders bei vorhandenem Strontiumsulfat über die Hälfte des Baryumsulfat zu Karbonat umgebildet werden kann, während eine grofse Menge Baryumsulfat die Umbildung des Strontiumsulfats zu Karbonat hindert. Der Unterschied zwischen FRESENIUS's und den ROSE'schen Versuchen liegt darin, dafs FRESENIUS bestimmte Mengen

[1] l. c. S. 293.
[2] *Zeitschr. anal. Chem.* (1890) **29**, 20.

Karbonate abwägt, diese in Salzsäure löst und die Sulfate zusammen aus dieser Lösung fällt. Eine solche Sulfatmischung verhält sich den Alkalikarbonaten gegenüber ganz anders als eine Mischung der jedes für sich gefällten Sulfate, ein Verhältnis, auf das schon SCHWEITZER[1] aufmerksam gemacht hat.

In präparativer Beziehung haben BARTHE und FALIÈRES[2] versucht, ROSE's Methoden anzuwenden und gefunden, dafs besonders die Anwendung von Ammonium- oder Kaliumkarbonat allein brauchbare Resultate giebt. Sie benutzen die Behandlung in der Kälte mit Karbonatlösungen (1 : 10) unter häufigem Schütteln in ein paar Tagen, aber sie erreichen doch hierdurch keine vollständige Trennung; wieviel Strontiumsulfat bei dieser Behandlung nicht umgebildet wird und deswegen ungelöst bei der Behandlung mit Salzsäure bleibt, sieht man nicht deutlich aus ihren Angaben, aber sie sagen ausdrücklich, dafs Spuren von Baryt mit in die salzsaure Lösung gehen. Um dieses abzuscheiden, setzen sie zu der Lösung 200 ccm 34 $^0/_0$-haltige Salzsäure auf jeden Liter Flüssigkeit und darauf ein paar Gramm Strontiumsulfat, welches barythaltig sein kann. Bei wiederholtem Schütteln in mehreren Stunden wird das Strontiumsulfat in Lösung gehen und eine entsprechende Menge Baryumsulfat fällen, nach der Filtrierung ist die Lösung dann barytfrei.

Ich habe die Anwendbarkeit der ROSE'schen Methode durch viele Versuche untersucht, besonders habe ich Ammoniumkarbonatlösung benutzt, vorzugsweise unter Erwärmung auf dem Wasserbade, um die Umsetzung zu beschleunigen, aber beständig sind bedeutende Mengen Baryumsulfat zu Karbonat umgebildet, selbst wenn ich die Einwirkung zu einem Zeitpunkt abgebrochen habe, an dem das Strontiumsulfat noch weit entfernt war, vollständig zersetzt zu sein. Nach Waschung des Reaktionproduktes habe ich mit Säure behandelt, und die dadurch gewonnene Strontiansalzlösung habe ich von Baryt befreit durch wiederholte Fällung in saurer Lösung mit kleinen Mengen Schwefelsäure, also auf eine ganz ähnliche Weise wie BARTHES und FALIÈRES, aber es ist mir niemals bei einer einzelnen Fällung gelungen, wie diese und andere Verfasser angeben, allen Baryt ausgefällt zu bekommen.

---

[1] *From the Catalogue of the University of the State of Missouri* (1876) **1**, 2. Ref. von FRESENIUS l. c. S. 21.

[2] *Bull. Soc. Chim.* (1892) **7**, 104.

Versuch No. 14.

Hierzu wurden die Hauptmengen der Sulfate benutzt, die ich beim Versuch No. 3 (siehe S. 330) gewonnen hatte, dieselben bestanden also aus einer Mischung von Strontium- und Baryumsulfat, 100 g $SrCO_{3(A)}$ entsprechend, mit Ausnahme von 16 g Sulfat, die beim Versuch No. 3 als Proben entnommen waren, aufserdem wurden circa $^1/_4$ % Kalk gefunden. Diese Sulfate wurden auf dem Wasserbade ein paar Stunden lang mit einem Liter einer Lösung, gebildet durch Digestion von einer 15 %igen Kaliumkarbonatlösung mit einem Überschufs von Kaliumsulfat, erwärmt. Beim Stehenlassen setzte der Niederschlag sich ab, die Flüssigkeit wurde abgegossen und ich wusch zweimal durch Dekantierung mit 1 l warmen Wasser, worauf der zurückgebliebene Niederschlag wieder ein paar Stunden mit $^1/_2$ l obengenannter Lösung erwärmt und durch Dekantierung mit warmem Wasser kalifrei gewaschen wurde. Der rein gewaschene Niederschlag wurde im Kolben mit $^1/_2$ l Wasser und einem kleinen Überschufs von Salzsäure behandelt, nach der Erwärmung filtriert und der Niederschlag säurefrei gewaschen und getrocknet (P_I, Gew. 1 g). Das Filtrat wurde bis zu einem Liter verdünnt, und hierzu setzte ich 200 ccm 34 %ige Salzsäure samt 100 ccm verdünnte Schwefelsäure (9.5 g H_2SO_4 enthaltend, während die in der Lösung befindliche Barytmenge circa 7.6 g H_2SO_4 entsprach), worauf das Ganze unter häufigem Schütteln bis zum nächsten Tage stand. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert, säurefrei gewaschen und getrocknet (P_{II}, Gew. 19.5 g), zum Filtrat setzte ich 20 ccm der oben genannten verdünnten Schwefelsäure und liefs unter häufigem Schütteln das Ganze bis zum nächsten Tage stehen. Ich bekam so einen Niederschlag (P_{III}, Gew. 3.7 g), und ein Filtrat, das auf gleiche Weise mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure behandelt wurde. Dadurch bekam ich einen Niederschlag (P_{IV}, Gew. 1.7 g) und ein Filtrat, das mit 10 ccm Schwefelsäure ebenfalls einen Niederschlag (P_V, Gew. 1.7 g) gab und ein Filtrat. Dieses letzte wurde nach Zusatz von 10 ccm verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade bis zur Trockenheit eingedampft, der Rest in Wasser gelöst und filtriert; hierdurch bekam ich einen Rest (P_{VI}, Gew. 2.0 g und eine Lösung Q, die zu Versuch No. 12 (siehe Seite 344) benutzt wurde, und dabei zeigte, dafs sie barytfreies Strontiumchlorid enthielt, 48 g Strontiumkarbonat entsprechend.

Die Untersuchung der ausgefällten Niederschläge wurde teils quantitativ, teils qualitativ unternommen; im ersteren Falle wurden einige Gramm durch Schmelzen mit Soda zu Karbonat umgebildet, und das rein gewaschene Karbonat abgewogen und in einem kleinen Überschufs von titrierter Salzsäure gelöst, worauf ich auf gewöhnliche Weise mit Lakmus als Indicator mit Natron zurücktitrierte.

Die Methode ist nicht besonders genau, aber hier, wo ich nur die ungefähre Verteilung von Baryt und Strontium zu wissen wünschte, ist sie sehr brauchbar. Ich benutzte zu diesen und allen folgenden Titrierungen eine Salzsäure, welche in 100 ccm 2.107 g HCl enthielt. Bei der qualitativen Untersuchung, hier wie später, wurden ca. 1 g zu Karbonat durch Schmelzen mit Soda umgebildet, das ausgewaschene Karbonat in ein wenig Salpetersäure gelöst und die Lösung auf Wasserbad bis zur Trockenheit eingedampft, der Rest in Wasser gelöst und filtriert, worauf die klare Lösung entweder zu Barytprobe-*a* oder Barytprobe-*b* benutzt wurde.

P_I: Bei Barytprobe-*b* bekam ich einen sehr grofsen Niederschlag und das Filtrat hiervon gab mit Ammoniak und Ammoniumkarbonat nur einen höchst unbedeutenden Niederschlag, worin spektroskopisch Strontian nachgewiesen wurde. P_I bestand also aus fast reinem Baryumsulfat.

P_{II}: 2.141 g Karbonat verbrauchte 40.0 ccm Salzsäure, also wurden 81.7 % $BaCO_3$ und 18.3 % $SrCO_3$ gefunden; d. h. vom ursprünglichen Niederschlag 19.5 g Sulfat berechnet: 80.9 % = 15.8 g $BaSO_4$ und 19.1 % = 3.7 g $SrSO_4$.

P_{III}: 1.423 g Carbonat verbrauchte 29.8 ccm Salzsäure, also wurden 43.9 % $BaCO_3$ und 56.1 % $SrCO_3$ gefunden; d. h. vom ursprünglichen Niederschlag 3.7 g Sulfat berechnet: 42.7 % = 1.6 g $BaSO_4$ und 57.3 % = 2.1 g $SrSO_4$.

P_{IV}: Bei Barytprobe-*a* bekam ich gleich einen reichlichen Niederschlag. Bei Barytprobe-*b* ebenfalls.

P_V: Bei Barytprobe-*a* bekam ich gleich einen kleinen Niederschlag. Bei Barytprobe-*b* bekam ich gleich einen reichlichen Niederschlag.

P_{VI}: Bei Barytprobe-*a* bekam ich keine Reaktion. Bei Barytprobe-*b* bekam ich gleich eine deutliche, aber keine starke Reaktion.

Bei diesem Versuche verteilt die Strontian- und Barytmenge sich also in den verschiedenen Niederschlägen auf die Weise, wie umstehende Übersicht zeigt, und ich werde hieran nur ein paar Bemerkungen knüpfen. Obgleich ich eine gesättigte Lösung von Kaliumsulfat in einer 15 %igen Kaliumkarbonatlösung benutzt habe, ist doch nicht ausreichend Sulfat vorhanden gewesen, um die Um-

bildung des Baryumsulfats zu Karbonat zu hindern; man mufs also selbst unter solchen Verhältnissen die Dauer der Einwirkung begrenzen, aber in solchen Fällen kann man ebenso gut ein Alkalikarbonat allein benutzen, ohne Zusatz von Sulfat, aber auch hier müssen selbstverständlich die näheren Umstände beim Verlauf des Prozesses untersucht werden. Da Ammoniaksalze gewöhnlich leichter fortzuwaschen sind als Kalisalze, habe ich in allen folgenden Versuchen Ammoniumkarbonat benutzt und gewöhnlich die Behandlung auf Wasserbad vorgenommen. Die Übersicht zeigt weiter, dafs es möglich ist, durch mehrere aufeinander folgende Fällungen mit kleinen Mengen Schwefelsäure in saurer Lösung die Strontiansalze von sogar bedeutenden Mengen Baryt zu befreien, ohne besonders grofsen Verlust von Strontian. Selbstverständlich mufs man jedesmal mit mehr Schwefelsäure fällen, als der in der Lösung sich befindenden Barytmenge entspricht und nach und nach wie diese schwindet, verhältnismäfsig mehr und mehr Schwefelsäure benutzen, aber die ganze gefällte Strontianmenge beträgt doch nur 10.5 g, während sich in der Lösung Strontian findet, 59.8 g Sulfat entsprechend; ich habe durch die Fällungen ca. 15 % von der ganzen Strontianmenge verloren.

Tabelle V. Versuch No. 14.

Die Bezeichnung des Niederschlages	Das Gewicht des Niederschlages als Sulfat	Der Prozentinhalt von		Das Gewicht von		Bemerkungen
		$BaSO_4$	$SrSO_4$	$BaSO_4$	$SrSO_4$	
P_I	1.0 g	—	—	1.0 g	—	Als $BaSO_4$ berechnet.
P_{II}	19.5 g	80.9 %	19.1 %	15.8 g	3.7 g	} 10.5 g $SrSO_4$
P_{III}	3.7 g	42.7 %	57.3 %	1.6 g	2.1 g	
$P_{IV}+P_V+P_{VI}$	5.4 g	—	—	0.7 g	4.7 g	Der Rest des Baryts wird hierin als $BaSO_4$ gefunden.
Q(48 g $SrCO_3$)	59.8 g	—	—	—	59.8 g	
Im ganzen	89.4 g	—	—	19.1 g	70.3 g	
Bei Versuch No. 3 entnommen: $A_I+A_{II}+A_{III}$	16.0 g	20.0 %	80.0 %	3.2 g	12.8 g	Das Verhältnis zwischen $BaSO_4$ und $SrSO_4$ wie in $SrCO_3$(A).
Verlust	5.6 g	—	—	—	5.6 g	
100 g $SrCO_{3(A)}$ enthält:	111.0 g	—	—	22.3 g	88.7 g	18.85 % $BaCO_3$ und 71.27 % $SrCO_3$.

Versuch No. 15.

Hierzu wurde die Hauptmenge der Sulfate benutzt, welche ich beim Versuch No. 2 (siehe S. 326) gewonnen hatte, dieselbe bestand also aus einer Mischung von Strontium- und Baryumsulfat, 100 g $SrCO_{3(A)}$ entsprechend mit Ausnahme von 17 g Sulfat, welches beim Versuch No. 2 als Proben genommen war, aufserdem wurde ca. $^1/_{10}\,^0/_0$ Kalk gefunden.

Diese Sulfate werden auf dem Wasserbade 2 Stunden unter häufigem Schütteln mit 1 l 10 $^0/_0$igei Ammoniumkarbonatlösung erwärmt, nach dem Stehenlassen wurde die Flüssigkeit abgegossen, und der Niederschlag zweimal durch Dekantierung mit 1 l warmem Wasser gewaschen. Der Rest wurde wieder zwei Stunden auf dem Wasserbade mit $^1/_2$ l 10 $^0/_0$iger Ammoniumkarbonatlösung erwärmt, wonach die Lösung abgegossen und der Niederschlag durch Dekantierung mit Wasser rein gewaschen wurde; der reingewaschene Niederschlag wurde mit einem kleinen Überschufs von Salpetersäure behandelt, nach Erwärmung wurde filtriert, wodurch ich einen Niederschlag erhielt, der säurefrei gewaschen und getrocknet wurde (P_I, Gewicht 40 g) und ein Filtrat (F). Da eine grofse Menge also nicht umgebildet war, erwartete ich, dafs ich nur eine geringe Menge Baryt in der Lösung hätte, und versuchte, ob es nicht möglich wäre, dasselbe vollständig durch einen einzigen Zusatz von Schwefelsäure abzuscheiden, wenn ich eine einigermafsen reichliche Menge benutzte. Das Filtrat (F) wurde deswegen bis zu 1 l verdünnt und ich setzte dazu 75 ccm 66 $^0/_0$ige Salpetersäure, samt 60 ccm der vorhin genannten verdünnten Schwefelsäure (enthielt also 5.7 g H_2SO_4) und liefs dasselbe unter häufigem Schütteln bis zum nächsten Tage stehen. Bei der Filtrierung bekam ich einen Niederschlag (P_{II}, Gewicht 9.5 g) und ein Filtrat, welches bis zur Trockenheit eingedampft wurde. Bei der Lösung des Restes in Wasser blieb ein kleiner Rest zurück, der nach Umbildung zu Chlorid bei Barytprobe-*b* eine deutliche Reaktion für Baryt gab. Die Lösung von Strontiumnitrat wurde deswegen nach Zusatz von 25 ccm konzentrierter Salpetersäure und 5 ccm verdünnter Schwefelsäure aufs neue bis zur Trockenheit eingedampft und der Rest mit Wasser behandelt. Ich erhielt dadurch einen Niederschlag (P_{III}, Gewicht 0.8—0.9 g) und eine Lösung, die aufs neue nach Zusatz von 25 ccm konzentrierter Salpetersäure und 5 ccm verdünnter Schwefelsäure eingedampft wurde. Der Ein-

dampfungsrest wurde mit Wasser behandelt, wodurch ich einen Niederschlag (P_{IV}, Gewicht 0.8—0.9 g) und eine Lösung bekam, mit der dieselbe Behandlung zum dritten und vierten Male wiederholt wurde. Ich bekam auf diese Weise die Niederschläge P_V und P_{VI}, samt eine Lösung (Q), welche nach Eindampfen bis zur Trockenheit 45 g barytfreies Strontiumnitrat hinterliefs, das zum Versuch No. 8 (siehe S. 338) angewandt wurde.

Die qualitative Untersuchung der Niederschläge P_{III}—P_{VI} wurde ganz wie bei den vorhergehenden Versuchen vorgenommen, aber die quantitative Untersuchung P_I und P_{II} wurde auf die Weise ausgeführt, dafs eine abgewogene Menge in Chlorid verwandelt wurde, wonach Baryt und Strontium durch die von FRESENIUS empfohlene Chromatmethode getrennt wurden, der Baryt gefällt und als Sulfat gewogen, während der Strontian als Differenz berechnet wurde.

P_I: 0.6988 g gaben 0.3120 g $BaSO_4$, also 44.65 % $BaSO_4$, P_I enthielt deswegen 17.9 g $BaSO_4$ und 22.1 g $SrSO_4$.

P_{II}: 0.8553 g gaben 0.0820 g $BaSO_4$, also 9.59 % $BaSO_4$, P_{II} enthielt deswegen 0.9 g $BaSO_4$ und 8.6 g $SrSO_4$.

P_{III}: Bei Barytprobe-*b* bekam ich gleich einen reichlichen Niederschlag.

P_{IV}: Bei Barytprobe-*b* bekam ich gleich einen deutlichen Niederschlag.

P_V: Bei Barytprobe-*b* bekam ich nur eine schwache Reaktion.

P_{VI}: Bei Barytprobe-*b* bekam ich keine Reaktion.

Dieser Versuch und die daran geknüpfte Übersicht zeigen, dafs die Behandlung mit Ammoniumkarbonat nicht intensiv genug gewesen ist, indem eine grofse Menge Strontiumsulfat (22.1 g von 73.0 g $SrSO_4$ oder ca. 30 % von der ganzen vorhandenen Menge) nicht zu Karbonat umgebildet ist, und doch sind ziemlich bedeutende Menge Baryumsulfat zersetzt. Weiter sieht man, dafs eine einzelne Fällung in saurer Flüssigkeit, selbst mit einer im Verhältnis zu dem vorhandenen Barytsalz sehr bedeutenden Menge Schwefelsäure, keine barytfreie Lösung giebt.

Tabelle VI. Versuch No. 15.

Die Bezeichnung des Niederschlages	Das Gewicht des Niederschlages als Sulfat	Der Prozentinhalt von		Das Gewicht von		Bemerkungen
		$BaSO_4$	$SrSO_4$	$BaSO_4$	$SrSO_4$	
P_I	40.0 g	44.65 %	55.35 %	17.9 g	22.1 g	
P_{II}	9.5 g	9.59 %	91.41 %	0.9 g	8.6 g	50.9 g $SrSO_4$
$P_{III}+P_{IV}+P_V+P_{VI}$	3.4 g	—	—	0.1 g	3.3 g	Der Rest des Baryts wird hierin als $BaSO_4$ gefunden.
Q(45 g $Sr(NO_3)_2$)	39.0 g	—	—	—	39.0 g	
Im ganzen	91.9 g	—	—	18.9 g	73.0 g	
Bei Versuch No. 2 entnommen: A_I+A_{II} . .	17.0 g	20.0 %	80.0 %	3.4 g	13.6 g	Das Verhältnis zwischen $BaSO_4$ und $SrSO_4$ wie in $SrCO_{3(A)}$.
Verlust	2.1 g	—	—	—	2.1 g	
100 g $SrCO_{3(A)}$ enthält .	111.0 g	—	—	22.3 g	88.7 g	18.85 % $BaCO_3$ und 71.27 % $SrCO_3$.

Versuch No. 16.

Hierzu wurde die Hauptmenge der Sulfate benutzt, welche ich durch Versuch No. 4 (siehe S. 333) gewonnen hatte, diese bestand also aus einer Mischung von Strontium- und Baryumsulfat, zu 100 g $SrCO_{3(A)}$ entsprechend, mit Ausnahme von 19 g Sulfaten, welche als Proben bei Versuch No. 4 weggenommen waren, aufserdem wurde 0.1—0.2 % Kalk gefunden.

Diese Sulfate wurden ganz wie bei dem vorhergehenden Versuche mit 1 l Ammoniumkarbonatlösung, und danach, nach ein paar Dekantierungen mit Wasser, mit $^1/_2$ l Ammoniumkarbonatlösung behandelt, aber während das Produkt bei dem vorhergehenden Versuche rein gewaschen wurde, dekantierte ich hier nur ein paarmal mit Wasser, wiederholte die Behandlung mit $^1/_2$ l Ammoniumkarbonatlösung zum zweiten Male und, nach ein paar Dekantierungen mit Wasser zum dritten Male. Nach dieser Behandlung wurde der Niederschlag bei Dekantierung mit warmem Wasser rein gewaschen, und danach mit einem kleinen Überschufs von Salpetersäure ganz wie bei den vorhergehenden Versuchen behandelt; ich bekam auf diese Weise einen Niederschlag (P_I, Gewicht 18.3 g) und eine Lösung (F).

Da P_I, wie unten besprochen, den gröfsten Teil des Baryts enthielt, versuchte ich, ob man nicht die in der Lösung anwesende geringe Menge Baryt abscheiden könnte, nicht wie in dem vorhergehende Versuchen durch eine einzelne Fällung mit reichlicher Schwefelsäure, sondern durch zwei oder drei einigermafsen reichliche Zusätze von Schwefelsäure, zugleich fällte ich in einer stark sauren Flüssigkeit. Die Lösung wurde deswegen bis zu 1 l verdünnt, und hierzu setzte ich 150 ccm konz. Salpetersäure, samt 50 ccm verdünnter Schwefelsäure (4.75 g H_2SO_4 enthaltend) und liefs unter häufigem Schütteln das Ganze bis zum nächsten Tage stehen. Der Niederschlag wurde abfiltriert, säurefrei gewaschen und getrocknet (P_{II}, Gewicht 8.2 g) und zum Filtrat setzte ich 20 ccm verdünnte Schwefelsäure etc. Hierdurch erhielt ich einen Niederschlag (P_{III}, Gewicht 3.5 g) und ein Filtrat, welches nach Zusatz von 20 ccm verdünnter Schwefelsäure einen Niederschlag (P_{IV}, Gewicht 3.5 g) und ein neues Filtrat gab. Dieses gab nach Zusatz von 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (P_V, Gewicht 1.5 g), und endlich bekam ich durch Zusatz von 10 ccm verdünnter Schwefelsäure zu diesem Filtrat und Eindampfen bis zur Trockenheit eine Masse, die durch Behand-

lung mit Wasser einen Rest (P_{VI}, Gewicht 3.2 g) gab, während die Lösung (Q) durch Eindampfen bis zur Trockenheit 55 g barytfreies Strontiumnitrat gab, welches zu Versuch No. 11 (siehe S. 343) benutzt wurde.

Die Untersuchung der abgeschiedenen Niederschläge wurde ganz wie bei Versuch No. 14 vorgenommen.

P_I: 1.723 g Karbonat verbrauchte 31.2 ccm Salzsäure, also wurden 91.3 % $BaCO_3$ und 8.7 % $SrCO_3$ gefunden; berechnet von dem ursprünglichen Niederschlage 18.3 g: 90.9 % = 16.6 g $BaSO_4$ und 9.1 % = 1.7 g $SrSO_4$.

P_{II}: 1.327 g Karbonat verbrauchte 29.9 ccm Salzsäure, also wurden 17.3 % $BaCO_3$ und 82.7 % $SrCO_3$ gefunden; berechnet von dem ursprünglichen Niederschlage 8.2 g: 16.6 % = 1.4 g $BaSO_4$ und 83.4 % = 6 8 g $SrSO_4$.

P_{III}: Bei Barytprobe-*a* bekam ich einen deutlichen Niederschlag.

Bei Barytprobe-*b* bekam ich sofort reichlichen Niederschlag.

P_{IV}: Bei Barytprobe-*a* bekam ich keine Reaktion.

Bei Barytprobe-*b* bekam ich eine deutliche, aber schwache Reaktion.

P_V: Bei Barytprobe-*b* bekam ich keine oder nur eine äufserst schwache Reaktion.

P_{VI}: Verhielt sich wie P_V.

Dieser Versuch mit der daran geknüpften Übersicht zeigen, dafs die Behandlung mit Ammoniumkarbonat in diesem Falle passend gewesen ist, indem der allergröfste Teil des Baryumsulfats umgebildet worden ist, und doch ist nur eine sehr geringe Menge Strontiumsulfat zugleich unzersetzt geblieben. Etwas Baryumkarbonat mufs doch gebildet sein und selbstverständlich mehr als bei den vorhergehenden Versuchen, aller Baryt wird deswegen auch nicht bei dem ersten, verhältnismäfsig reichlichen Zusatz von Schwefelsäure ausgefällt, ja wohl kaum bei dem anderen. Nach dem dritten Zusatz von Schwefelsäure mufs die Lösung als barytfrei betrachtet werden, aber von der ganzen vorhandenen Strontianmenge, 65.7 g $SrSO_4$ entsprechend, sind auch 13.3 g Sulfat oder 20.2 % gefällt.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs bei Vorhandensein von einem Teil Baryumsulfat für je 4 Teile Strontiumsulfat (das Verhältnis, in dem Strontian und Baryt in $SrCO_{3(A)}$ vorkommt), die Behandlung mit Ammoniumkarbonat ziemlich intensiv vorgenommen werden mufs, um so gut als möglich alles Strontiumsulfat zu Karbonat umgebildet zu erhalten, aber dies beansprucht teils viel Ammoniumkarbonat, teils mehr Zeit und Arbeit als wünschenswert. Ich habe deswegen nach einem Wege gesucht, auf dem es mir möglich wäre, das Strontiansalz von der gröfsten Menge Baryt vor der Fällung mit Schwefelsäure zu befreien, indem ich nach meiner

Meinung die Umbildung von Sulfat zu Karbonat dadurch erleichterte. Wie später besprochen werden soll (siehe S. 373), gelang es, wenn man zu einer wässerigen Lösung von Chloriden eine passende Menge Salzsäure setzt, ohne gleichzeitige Fällung von Strontiumchlorid eine so grofse Menge Baryumchlorid abzuscheiden, dafs in der Lösung nur 2—3 % Baryt zurückbleibt (berechnet als $BaCO_3$ im Verhältnis zu 100 g käufliches Strontiumkarbonat) und dies ohne Bezug aut den ursprünglichen Inhalt von Baryt. In den folgenden Versuchen, zu denen ich $SrCO_{3(B)}$ als Ausgangspunkt benutzte, habe ich deswegen zuerst die Hauptmenge des Baryts als Chlorid gefällt, danach die Lösung mit Schwefelsäure gefällt und dann versucht, die rein gewaschenen Sulfate mit Ammoniumkarbonat zu trennen, aber ohne ein zufriedenstellendes Resultat.

Was die Fällung von sauren Strontiansalzlösungen mit kleinen Mengen Schwefelsäure betrifft, so zeigen die vorhergehenden Versuche, dafs eine einzelne Fällung mit einer, im Verhältnis zu der vorhandenen Barytmasse, reichlichen Menge Schwefelsäure, keine barytfreie Lösung giebt (Versuch No. 15, S. 353); zugleich sieht man, dafs diese ziemlich schnell erreicht werden kann, wenn man ein paarmal mit reichlicher Schwefelsäure fällt, aber dafs dann gleichzeitig ein Teil Strontiumsulfat gefällt wird, wodurch die Ausbeute sich wesentlich verringert (Versuch No. 16). Bei den folgenden Versuchen habe ich deswegen vorgezogen, kleinere Mengen Schwefelsäure zu jeder Fällung zu gebrauchen, indem ich dadurch weniger Strontian verlor; selbstverständlich mufs in solchen Fällen die Fällung mehrmals als bei Anwendung einer gröfseren Menge Schwefelsäure wiederholt werden, gewöhnlich habe ich doch, nach 3—4 Fällungen mit den in den folgenden Versuchen angeführten Schwefelsäuremengen, eine barytfreie Lösung bekommen.

Tabelle VII. Versuch No. 16.

Die Bezeichnung des Niederschlages	Das Gewicht des Niederschlages als Sulfat	Der Prozentinhalt von		Das Gewicht von		Bemerkungen
		$BaSO_4$	$SrSO_4$	$BaSO_4$	$SrSO_4$	
P_I	18.3 g	90.9 %	9.1 %	16.6 g	1.7 g	13.3 g $SrSO_4$
P_{II}	8.2 g	16.6 %	83.4 %	1.4 g	6.8 g	Der Rest des Baryts wird hierin als $BaSO_4$ gefunden.
$P_{III}+P_{IV}$	7.0 g	—	—	0.5 g	6.5 g	
P_V+P_{VI}	4.7 g	—	—	—	4.7 g	52.4 g $SrSO_4$
$Q(55\ g\ Sr(NO_3)_2)$	47.7 g	—	—	—	47.7 g	
Im ganzen	85.9 g	—	—	18.5 g	67.4 g	
Bei Versuch No. 4 entnommen: $A_I+A_{II}+A_{III}$	19.0 g	20.0 %	80.0 %	3.8 g	15.2 g	Das Verhältnis zwischen $BaSO_4$ und $SrSO_4$ wie in $SrCO_{3(A)}$.
Verlust	6.1 g	—	—	—	6.1 g	
100 g $SrCO_{3(A)}$ enthält:	111.0 g	—	—	22.3 g	88.7 g	18.85 % $BaCO_3$ und 71.27 % $SrCO_3$.

Versuch No. 17.

95 g $SrCO_{3(B)}$ und 5 g Strontiumhydroxyd wurden auf gewöhnliche Weise in Salzsäure gelöst, die Lösung bis zu $^1/_2$ l verdünnt und in der Kälte mit einer passenden Menge Salzsäure gefällt, ich bekam dadurch einen Niederschlag von Baryumchlorid (P_I, Gewicht 9 g) und eine Lösung, die in Wärme mit einer Mischung von $^1/_2$ l Wasser und 70 g konz. Schwefelsäure gefällt wurde. Die reingewaschenen Sulfate wurden auf dem Wasserbade unter wiederholtem Schütteln mit 1 l 10%iger Ammoniumkarbonatlösung erwärmt und nach ein paar Dekantierungen mit warmem Wasser wurde die Behandlung mit $^1/_2$ l Ammoniumkarbonatlösung wiederholt. Bei Dekantierung mit warmem Wasser wurde das Produkt rein gewaschen und danach mit einem kleinen Überschufs von Salzsäure behandelt, ich behielt dadurch einen Rest (P_{II}, Gewicht 1.8 g) zurück und eine Lösung, die bis zu 1 l verdünnt wurde, worauf 200 ccm 34%ige Salzsäure zugesetzt wurden. Danach bekam ich auf gewöhnliche Weise durch Zusatz von 20 ccm Schwefelsäure (1.9 g H_2SO_4) den Niederschlag P_{III}, (Gewicht 3.2 g) und ein Filtrat; durch Zusatz von 10 ccm Schwefelsäure (0.95 g H_2SO_4) den Niederschlag P_{IV} (Gewicht 1.7 g), und ein anderes Filtrat, welches nach Zusatz von 10 ccm Schwefelsäure einen Niederschlag P_V (Gewicht 1.7 g) und ein drittes Filtrat gab, welches durch Zusatz von 10 ccm Schwefelsäure den Niederschlag P_{VI} (Gewicht 1.7 g) ergab, ferner ein viertes Filtrat, welches bis zur Trockenheit eingedampft wurde. Der Eindampfungsrest wurde in Wasser gelöst, worauf das Filtrat zu Versuch No. 13 (siehe S. 345) benutzt wurde, und es zeigte sich dadurch, dafs Strontian, 74 g $SrCO_3$ oder ca. 92.1 g $SrSO_4$ entsprechend, anwesend war.

Die Untersuchung des Niederschlages wurde wie bei den früheren Versuchen unternommen:

P_I: Bei Barytprobe-*b* bekam ich einen grossen Niederschlag und im Filtrat wurde von Ammoniak- und Ammoniumkarbonat nur eine geringe Unklarheit hervorgebracht.

P_{II}: Verhielt sich wesentlich wie P_I, doch erhielt ich mit Ammoniak und Ammoniumkarbonat einen kleinen Niederschlag.

P_{III}: Bei Barytprobe-*a* bekam ich sogleich einen reichlichen Niederschlag

P_{IV}: Bei Barytprobe-*a* bekam ich sogleich einen kleinen Niederschlag.

Bei Barytprobe-*b* bekam ich sogleich einen starken Niederschlag.

P_V: Bei Barytprobe-*a* bekam ich keine Reaktion.

Bei Barytprobe-*b* bekam ich eine schwache, aber deutliche Reaktion.

P_{VI}: Bei Barytprobe-*b* bekam ich nur eine undeutliche Reaktion.

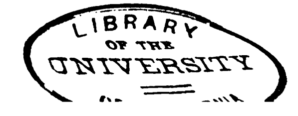
Man sieht, dafs ich bei diesen viermal wiederholten Fällungen mit einer geringen Menge Schwefelsäure aller Baryt ausgefällt habe, ohne wesentliche Verluste von Strontian zu erleiden, indem nur 7.2 g Strontiumsulfat von der ganzen vorhandenen Strontianmenge, die 99.3 g $SrSO_4$ entspricht, also ca. 7.2%, gefällt sind. Weiter wird gesehen, dafs bei einem so geringen Inhalt von Baryt die angewandte Behandlung mit Ammoniumkarbonat zu intensiv ist, nicht blofs wird alles Strontiumsulfat umgebildet, sondern auch eine grofse Menge des vorhandenen Baryumsulfats. Es könnte deswegen Grund vorhanden sein, zu prüfen, ob nicht die Behandlung mit Ammoniumkarbonatlösung in der Kälte, wie von BARTHE und FALIÈRES benutzt, bessere Resultate geben würde; mit diesem Ziel vor Augen wurde der folgende Versuch angestellt.

Tabelle VIII. Versuch No. 17.

Die Bezeichnung des Niederschlages	Das Gewicht des Niederschlages als Sulfat	Das Gewicht von $BaSO_4$	Das Gewicht von $SrSO_4$	Bemerkungen
P_I (9 g $BaCl_2 . 2aq$	8.6 g	8.6 g	—	Werden als reine Barytsalze berechnet.
P_{II}	1.8 g	1.8 g	—	
$P_{III} + P_{IV} + P_V + P_{VI}$	8.3 g	1.1 g	7.2 g	Der Rest des Baryts wird hierin als $BaSO_4$ gef.
Q (ca. 74 g $SrCO_3$)	92.1 g	—	92.1 g	
Verlust	4.0 g	—	4.0 g	
100 g $SrCO_{3(B)}$ enthält	114.8 g	11.5 g	103.3 g	9.71% $BaCO_3$ u. 82.99% $SrCO_3$.

Versuch No. 18.

95 g $SrCO_{3(B)}$ und 5 g Strontiumhydroxyd wurden ganz wie bei Versuch No. 17 behandelt; aus der Chloridlösung wurden mit Salzsäure 9.1 g Baryumchlorid abgeschieden, und im Filtrat wurde durch Schwefelsäure eine Mischung von Strontium und Baryumsulfat gefällt, welche rein gewaschen wurde. Diese Sulfate wurden erst mit 1 l 10%iger Ammoniumkarbonatlösung und danach, nach ein paar Dekantierungen mit Wasser mit einem halben Liter von



derselben Lösung behandelt; die Behandlung wurde bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen und dauerte sowohl das erste als auch das zweite Mal zwei Tage, in welcher Zeit der Kolbeninhalt häufig umgeschüttelt wurde. Nach Abgiefsen der Flüssigkeit wurde der Niederschlag durch Dekantierung mit warmem Wasser reingewaschen und danach mit einem kleinen Überschufs von Salzsäure behandelt. Ich bekam so einen bedeutenden Niederschlag (P_I, Gewicht 39 g) und eine Lösung, die dessenungeachtet doch weit entfernt war, barytfrei zu sein. Die Lösung wurde bis zu einem Liter verdünnt und ich setzte dazu 200 ccm 34%ige Salzsäure und bekam danach auf gewöhnliche Weise durch Zusatz von 10 ccm verdünnter Schwefelsäure den Niederschlag P_{II} (Gewicht 1.4 g), und ein Filtrat, das bei Zusatz von 10 ccm werdünnter Schwefelsäure den Niederschlag P_{III} (Gewicht 1.7 g) gab, und ein anderes Filtrat, das durch Zusatz von weiteren 10 ccm Schwefelsäure den Niederschlag P_{IV} (Gewicht 1.7 g) gab, samt ein drittes Filtrat, welches die Hauptmenge vom Strontian enthielt, aber nicht weiter verarbeitet wurde.

P_{II} gab bei Barytprobe-*a* sofort einen reichlichen Niederschlag.

P_{III} gab bei Barytprobe-*a* eine schwache, aber deutliche Reaktion, und bei Barytprobe-*b* sogleich einen reichlichen Niederschlag.

P_{IV} gab bei Barytprobe-*a* keine Reaktion, aber bei Barytprobe-*b* eine schwache, aber deutliche Reaktion.

Ich habe diesen Versuch auf mehrere Weisen variiert, z. B. die Behandlung mit $1^1/_2$ l Ammoniumkarbonatlösung auf einmal vorgenommen, oder ein Hinstellen in der Kälte von mehr als zwei Tagen benutzt, aber das Resultat ist stets dasselbe gewesen. Die Umbildung ist stets eine sehr unvollständige gewesen, in mehreren Versuchen doch bedeutend besser als in Versuch No. 18 und desto besser, je mehr Ammoniumkarbonat ich anwandte, aber in allen Fällen hat eine teilweise Umbildung des Baryumsulfats zugleich stattgefunden; die Methode erscheint mir deswegen nicht empfehlenswert, und ich finde keinen Grund, näher auf die einzelnen Versuche einzugehen.

Ich werde auch weiter nicht eine Anzahl Versuche anführen, in denen ich die Behandlung der Sulfate mit Ammoniumkarbonatlösung in der Wärme variierte. Ich will nur bemerken, dafs, wenn die Hauptmenge des Baryts durch Salzsäure als Chlorid gefällt ist, können die vom Filtrat gewonnenen Sulfate passend auf dem Wasserbade in 2 Stunden unter häufigem Schütteln mit $1^1/_4$ l 10%iger Ammoniumkarbonatlösung erwärmt werden,

es werden nach Waschen und Lösung in Salzsäure nur 3—5 g Sulfat zurückbleiben, einen grofsen Teil von Baryt enthaltend, und von der salzsauren Lösung kann der Rest des Baryts durch einen Zusatz von 20 ccm der vorhin genannten verdünnten Schwefelsäure und zwei bis vier darauf folgenden Zusätzen von 10 ccm Schwefelsäure wie gewöhnlich abgeschieden werden. Doch mufs ich darauf aufmerksam machen, dafs man, um sich mit so wenig Ammoniumkarbonat, wie hier angegeben und einer einzigen Behandlung begnügen zu können, den Kolben sehr fleifsig schütteln mufs, da auch dies Bedeutung zu haben scheint, und ich werde immer empfehlen, bevor man die Hauptportion in Salzsäure löst, eine kleine Probe zu nehmen und dieselbe zu lösen; bleibt dann mehr als eine Kleinigkeit ungelöst zurück, mufs man die Hauptmasse aufs neue mit Ammoniumkarbonat behandeln, selbst auf die Gefahr hin, dafs alles Baryumsulfat zersetzt wird. Die Trennung zwischen Strontium und Baryum, welche man bei Behandlung der Sulfate mit Alkalikarbonaten erhält, spielt im ganzen genommen nur eine geringe Rolle, die eigentliche Trennung wird durch wiederholten Zusatz von kleinen Mengen Schwefelsäure zu einer sauren Strontiansalzlösung vorgenommen, und diese kann ebenso leicht auf der ursprünglichen salzsauren Flüfsigkeit, als auf der später gewonnenen Lösung vorgenommen werden. Da das Strontiansalz inzwischen bei der Fällung der Sulfate von der Hauptmenge des Kalkes befreit wird, glaube ich doch, dafs man sich, sowohl was Arbeit und Ausbeute betrifft, am besten steht, diesen Umweg einzuschlagen, wenn man nur dafür sorgt, alles Strontiumsulfat in Karbonat verwandelt zu erhalten, selbst wenn auch die Hauptmenge des Baryts mitfolgt.

f. Trennung von Strontium und Baryum durch Wasserstoffsiliciumfluorid.

Die von Berzelius[1] eingeführte Methode, Strontium und Baryum durch Wasserstoffsiliciumfluorid zu trennen, haben Barthe und Falières[2] präparativ anzuwenden versucht, aber sie sagen „il était condamné d'avance“, und keiner würde wohl diese Methode benutzen, wenn von einer Trennung gröfserer Mengen die Rede wäre, es sei denn, dafs dieselbe besonders gute Resultate gäbe, aber dies ist

[1] *Kongl. Vetenskaps-Academiens Handlingar* (1823), S. 342 und Berzelius, *Jahresber.* (4. Jahrgang), S. 80.

[2] *Bull. Soc. Chim.* (1892) 7, 104.

nicht der Fall. Der Grund hierfür ist der, dafs eine Barytsalzlösung selbst von einem einigermafsen reichlichen Überschufs an Wasserstoffsiliciumfluorid nicht vollständig gefällt wird, nicht einmal von einem Überschufs an Ammoniumsiliciumfluorid und dem darauf folgenden Zusatz von Wasserstoffsiliciumfluorid, erst ein reichlicher Zusatz von Weingeist macht die Fällung vollständig. Weiter werden Strontiansalze, auf ähnliche Weise behandelt, wohl nicht so leicht wie Baryt salze gefällt, aber ein gleichzeitiger Zusatz von Weingeist zu nur einigermafsen starken Lösungen scheiden bedeutende Mengen Strontiumsiliciumfluorid ab. Bereits hieraus kann man schliefsen, dafs die Strontiansalze nur mit ziemlich grofsem Verlust von den Barytsalzen auf diesem Wege getrennt werden können, wenn es überhaupt möglich ist; ich habe deswegen aufser diesen kleinen Versuchen mit ungemischten Strontian- und Barytsalzen nur einen einzelnen Versuch gemacht, der zeigte, dafs man selbst mit einem Verlust von 11—12 % der ganzen Strontianmenge, als Sulfat berechnet, nicht ein Strontiumsulfat gewinnen konnte, mit weniger als ca. 0.2 % Baryt.

Versuch No. 19.

95 g $SrCO_{3(A)}$ und 5 g Strontiumhydroxyd werden auf gewöhnliche Weise in so wenig Salzsäure wie möglich gelöst, worauf die Lösung bis zu 1 l verdünnt wird. Hierzu setzte ich 1 l Ammoniumsiliciumfluoridlösung, auf folgende Weise bereitet: 750 g frisch dargestellte 13 %ige Wasserstoffsiliciumfluoridlösung wurde schwach mit Ammoniak übersättigt und danach mit 50 g derselben Wasserstoffsiliciumfluoridlösung sauer gemacht, wonach von der abgeschiedenen Kieselsäure filtriert wird, und das Filtrat, welches ein wenig mehr als die zu 100 g Strontiumkarbonat entsprechende Menge Ammoniumsiliciumfluorid enthielt, bis zu 1 l verdünnt. Zu der Strontiansalzlösung wurde weiter $^1/_2$ l 5 %iger Wasserstoffsiliciumfluorid gesetzt, so dafs die ganze Flüssigkeitsmenge $2^1/_2$ l betrug,[1] und danach vorsichtig und unter beständigem Schütteln $^1/_2$ l Weingeist, worauf das Ganze bis zum nächsten Tage stehen blieb. Ich filtrierte von dem Niederschlage (B) und vom Filtrate (F) fällte ich 1 l mit Schwefelsäure, das dadurch gewonnene Sulfat (P_1) wog 26 g; im ganzen wurde also in der Lösung Strontian ca. 78 g Sulfat entsprechend, gefunden.

[1] Fresenius (*Zeitschr. anal. Chem.* [1890] **29**, 160) empfiehlt das durch Erfahrung gefundene Verhältnis 200—250 ccm Flüssigkeit für jedes Gramm Strontian zu benutzen, wenn man mit $^1/_3$—$^1/_4$ Raumteil Alkohol fällt.

P_I gab bei Barytprobe-*a* keine Reaktion.

P_I gab bei Barytprobe-*b* nach Verlauf von weniger als einer Minute eine deutliche Reaktion.

Ich nehme deswegen an, dafs P_I ca. 0.2 % Baryt enthält. Den Niederschlag (B) wusch ich mit kaltem Wasser, teils durch Dekantierung, teils durch direktes Waschen auf dem Filter, aber es gelang mir nicht, alles Strontiumsiliciumfluorid zu lösen, obgleich ich das Waschen solange fortsetzte, dafs bedeutende Mengen Bariumsiliciumfluorid zugleich fortgewaschen wurden. Das Waschwasser wurde mit Schwefelsäure gefällt und gab dadurch 25 g Sulfat, wovon ich ca. 5.2 g abzog als herrührend von ca. 200 ccm des Filtrats (F), welches von dem ziemlich voluminösen Niederschlag (B) zurückgehalten wurde, und man ersieht, dafs durch die Waschung ca. 20 g Sulfat (P_{II}) gelöst sind.

P_{II} gab bei Barytprobe-*a* gleich einen reichlichen Niederschlag.

Der bei der Waschung mit Wasser zurückgebliebene Niederschlag P_{III} wurde bei 100° getrocknet und wog danach 10 g; berechnet man dieses wie $BaSiF_6$, so entspricht es ca. 8.4 g $BaSO_4$.

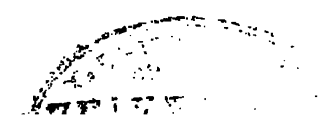
Ein paar Gramm von P_{III} werden mit Schwefelsäure wiederholte Male bis zur Trockenheit in einer Platinschale eingedampft, das gewonnene Sulfat zu Karbonat umgebildet und danach zu Nitrat und hiermit wird die Barytprobe-*b* auf gewöhnliche Weise angestellt. Ich bekam sogleich einen grofsen Niederschlag, aber in dem Filtrat des abgeschiedenen Baryumchromats konnten bedeutende Mengen von Strontian, sowohl durch Schwefelsäure als durch Ammoniak und Ammoniumkarbonat nachgewiesen werden.

Die Menge der verschiedenen Produkte ist also folgende:

I.	Strontiumsulfat, enthaltend ca. 0.2 % Baryt	ca.	78.0 g	Sulfat,
II.	Mischung von Strontium- und Baryumsulfat	ca.	20.0 g	„
III.	„ „ „ „ „	ca.	8.4 g	„
	Verlust	ca.	4.6 g	„
	Summa	ca.	111.0 g	Sulfat,

entsprechend 100 g $SrCO_{3(A)}$.

Ich will nur hinzufügen, dafs eine Methode, wie diese, welche eine bedeutende Menge Wasserstoffsiliciumfluorid verlangt, und nach Abscheidung des Baryts fordert, dafs das Strontian als Sulfat (um Kieselsäure zu vermeiden) gefällt wird, vollständig barytfreies Strontiansalz geben müfste, wenn man daran denken sollte, dieselbe anzuwenden.



g. Trennung von Strontium und Baryum durch Chromsäure.

Die so oft zur Trennung von Strontium und Baryum, sowohl in qualitativer als quantitativer Hinsicht benutzte Chromatmethode (siehe S. 311) ist zum präparativem Zwecke nicht anwendbar. Barthe und Falières[1] haben die Fällung in essigsaurer Lösung „jusqu'à coloration fortement jaune et cessation de précipité" versucht, aber haben auf diese Weise nicht allen Baryt gefällt. Ich vermute, worauf obenstehendes Citat hindeutet, dafs sie nur einen kleinen Überschufs von Kaliumchromat zugesetzt haben, so dafs die Flüssigkeit noch freie Essigsäure enthielt, und darin ist Baryumchromat nicht unlöslich, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man eine essigsaure Lösung von reinem Barytsalz mit einem kleinen Überschufs von Kaliumchromat fällt. Es wird dann das Filtrat nach Stehenlassen mit ein wenig verdünnter Schwefelsäure einen deutlichen Niederschlag geben. Anders dagegen, wenn man so viel Kaliumchromat zusetzt, dafs alle Essigsäure gebunden wird, und die Flüssigkeit eine reichliche Menge Kaliumdichromat und möglicherweise Kaliumchromat enthält, in einer solchen Lösung ist Baryumchromat unlöslich, und das Filtrat wird deswegen beim Stehen mit ein wenig Schwefelsäure keinen Niederschlag geben; diese interessante Beobachtung verdankt man Schweitzer und Fresenius; der letztere wandte Ammoniumchromat statt Kaliumchromat an. Da es hier, geradeso wie bei Anwendung von Wasserstoffsiliciumfluorid gilt, allen Baryt abzuscheiden, wenn überhaupt die Rede davon sein soll, die Methode anzuwenden, habe ich versucht, dies durch Benutzung des letztbesprochenen Verhältnisses zu erreichen, aber auf Grund der Schwerlöslichkeit des Strontiumchromats, mufste ich auf nicht geringe Verluste von Strontian vorbereitet sein.

Versuch No. 20.

95 g $SrCO_{3(A)}$ und 5 g Strontiumhydroxyd werden auf gewöhnliche Weise in so wenig Salpetersäure wie möglich gelöst, die Lösung bis zu 2 l verdünnt und ungefähr bis zum Kochen erwärmt. Hierzu setzte ich nach und nach unter gutem Schütteln eine warme Lösung von 20 g Kaliumacetat und 200 g Kaliumchromat in 1 l Wasser. Nach Stehenlassen bis zum nächsten Tage wurde filtriert, das Filtrat mit Natriumkarbonatlösung gefällt, das Karbonat in Salpetersäure gelöst und aufs neue mit Soda gefällt, gewaschen und getrocknet

[1] *Bull. Soc. Chim.* (1892) 7, 105.

(P_I, Gewicht 8 g), der Chromatniederschlag wurde dagegen in 100 ccm 33%iger Salpetersäure gelöst und die Lösung bis zu 2 l verdünnt und erwärmt, worauf ich unter gutem Umschütteln eine warme Lösung von 100 g Kaliumacetat und 200 g Kaliumchromat in 1 l (die zugesetzte Salpetersäure beansprucht nur ein wenig über die Hälfte, um neutralisiert zu werden) hinzusetzte. Nach Stehenlassen bis zum nächsten Tage wurde filtriert, und das Filtrat gab bei Behandlung wie oben einen Niederschlag von Strontiumkarbonat (P_{II}, Gewicht 5 g), während der Chromatniederschlag wieder in 100 ccm 33%iger Salpetersäure gelöst und auf dieselbe Weise wie erstes Mal gefällt wurde, doch filtrierte ich bereits nach 3 Stunden. Ich bekam so ein Filtrat, welches den Niederschlag P_{III}, (Gewicht 5 g) gab, und einen Niederschlag von Chromaten, der nach Lösung in Salpetersäure durch Fällung mit Schwefelsäure 89 g Sulfat (P_{IV}) gab.

P_I, P_{II} und P_{III} gaben alle bei Barytprobe-*a* keine Reaktion, bei Barytprobe-*b* bekam ich nur eine schwache Unklarheit.

$P_I+P_{II}+P_{III}$:	ca. 18 g $SrCO_3$ = ca.	22.4 g $SrSO_4$.
P_{IV}:	89 g Sulfat =	89.0 g Sulfat.
$(P_I+P_{II}+P_{III})+P_{IV}$	=	111.4 g Sulfat.

100 g $SrCO_{3(A)}$ enthielten Baryt, Strontian und Kalk zu 112.5 g Sulfat entsprechend. Der Baryt schien also immer so gut wie vollständig gefällt gewesen zu sein, aber die gleichzeitige Fällung von Strontiumchromat ist so grofs gewesen, dafs von der Anwendung der Methode in präparativem Sinne nicht die Rede sein kann.

h) Trennung von Strontium und Baryum durch die verschiedene Löslichkeit der Chloride in Salzsäure.

Sowohl Baryum- als Strontiumchlorid können von einer wässerigen Lösung durch Zusatz von Salzsäure ausgefällt werden, aber sie werden nicht gleich leicht gefällt. F. Muck[1] trennt Baryum- und Strontiumchlorid im Grofsen, indem er von einer kalten gesättigten Lösung durch Zusatz des doppelten Volumens Salzsäure (Sp. Gew. 1.1) das erste abscheidet. Selbstverständlich darf man keine absolute Trennung auf diese Weise erwarten, aber könnte man ohne Verlust von Strontian den gröfsen Teil des Baryts abscheiden, so wäre bereits dadurch ohne grofse Mühe viel gewonnen. Um hierüber zur Klarheit zu kommen, wurden folgende Versuche ausgeführt.

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1883), S. 2324.

Versuch No. 21.

190 g $SrCO_{3(A)}$ und 10 g Strontiumhydroxyd wurden auf gewöhnliche Weise in Salzsäure gelöst und zu der Lösung setzte ich, bis das Ganze 2 l betrug, Wasser und Salzsäure in einem solchen Mengenverhältnis, daſs die Flüssigkeit selbst beim Abkühlen vollständig klar blieb.

Hierzu leitete ich, unter Abkühlung des Kolbens mit Wasser unter beständigem Umrühren mit einem Rührapparat gasförmige Chlorwasserstoffsäure, wodurch Baryumchlorid und später zugleich Strontiumchlorid gefällt wurden. Die Fällung wurde fraktioniert vorgenommen, indem die Zuleitung von Chlorwasserstoffsäure eingestellt wurde, wenn ein passender Niederschlag ausgefällt war, worauf filtriert wurde. Das Filtrat wurde gemessen und es wurden 50 ccm herausgenommen, um den Säuregrad zu bestimmen, der übrige Teil des Filtrats wurde in den reingewaschenen Kolben zurückgegossen und durch erneute Zuleitung von Chlorwasserstoffsäure gefällt, zuletzt setzte ich durch einen Scheidetrichter 500 ccm Äther unter beständigem Umrühren zu der salzsauren Flüssigkeit, und leitete endlich vor der letzten Filtrierung aufs neue Chlorwasserstoffsäure hinzu. Der Niederschlag der Chloride, welcher auf dem Trichter mit durchlöcherter Filtrierplatte abfiltriert war, wurde erst ein paarmal mit 30%iger Salzsäure und danach sorgfältig vor der Luftpumpe mit einer Mischung von 4 Raumteilen 30%haltiger Salzsäure und 1 Raumteil Äther, gewaschen. Nach einer so vollständigen Absaugung als möglich wurde der Niederschlag im Wasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak und, nach Filtrierung, mit Ammoniumkarbonat gefällt, die Karbonate wurden ein paarmal mit warmen Wasser dekantiert, danach auf dem Wasserbade mit Ammoniumkarbonatlösung aufs neue erwärmt und endlich mit warmem Wasser reingewaschen.

Auf diese Weise wurden gewonnen:

P_I	(Gewicht	30.0 g	Karbonat),	danach	wurde	die	Flüssigkeitsprobe	V_I	genommen.
P_{II}	(„	36.0 g	„),	„	„	„	„	V_{II}	„
P_{III}	(„	78.0 g	„),	„	„	„	„	V_{III}	„
P_{IV}	(„	20.0 g	„),	„	„	„	„	V_{IV}	„

Das salzsaure, ätherische Filtrat des letzten Niederschlages (P_{IV}) wurde bis zur Trockenheit eingedampft, der Rest in Karbonat (P_V, Gewicht 2.7 g) verwandelt und endlich wurden alle verschiedenen

salzsauren Flüssigkeiten, die ich zur Waschung der Chloride benutzt hatte, bis zur Trockenheit eingedampft, und der Rest zu Kabonat umgebildet (P_{VI}, Gewicht 14 g). Bei allen hier genannten Gewichtsmengen habe ich darauf Rücksicht genommen, dafs ich nach jeder Fällung 50 ccm Flüssigkeit als Probe genommen habe; da ich jedesmal das Volumen des ganzen Filtrats mafs, konnte ich daraus die Menge des Karbonats berechnen, die zu der beim Versuche gefundenen addiert werden sollte, um das Gewicht zu erhalten, welches der ganzen in Arbeit genommenen Strontianmenge entsprach; es sind dies korrigierte Gewichtsmengen, welche oben angegeben sind.

Der Niederschlag P_I—P_{IV} zeigte sich bei den gewöhnlichen Kalkproben als 0.05—0.2 % Kalk enthaltend. Sie werden auf gewöhnliche Weise durch Titrierung mit der vorher genannten Salzsäure analysiert, indem der obengenannte Inhalt von Kalk hierbei keine Rolle spielt (für 1 g abgewogenes Karbonat beansprucht das Strontiumkarbonat mit einem Inhalte von $^1/_{10}$ % Kalk ca. 0.01 ccm mehr Salzsäure als reines Strontiumkarbonat). P_V habe ich auf dieselbe Weise analysiert, indem ich dasselbe als nur aus Calcium- und Strontiumkarbonat bestehend, betrachtete, es enthält nämlich weniger als 0.05 % Baryt.

P_I 1.9122 g verbrauchte 33.73 ccm Salzsäure, also 99.1 % $BaCO_3$ und 0.9 % $SrCO_3$; d. h. auf 30 g: 29.7 g $BaCO_3$ und 0.3 g $SrCO_3$.

Bei Barytprobe-*b* bekam ich gleich einen sehr reichlichen Niederschlag und das Filtrat desselben gab mit Ammoniumkarbonat nur einen höchst unbedeutenden Niederschlag von Strontiumkarbonat.

P_{II}: 1.6358 g verbrauchte 37.6 ccm Salzsäure, also 9.7 % $BaCO_3$ und 90.3 % $SrCO_3$; d. h. auf 36 g: 3.5 g $BaCO_3$ und 32.5 g $SrCO_3$.

P_{III}: 1.4877 g verbrauchte 34.6 ccm Salzsäure, also 5.2 % $BaCO_3$ und 94.8 % $SrCO_3$; d. h. auf 78 g: 4.1 g $BaCO_3$ und 73.9 g $SrCO_3$.

P_{IV}: 1.4578 g verbrauchte 34.34 ccm Salzsäure, also 0.2 % $BaCO_3$ und 99.8 % $SrCO_3$: d. h. auf 20 g: weniger als 0.1 g $BaCO_3$ und 19.9 g $SrCO_3$.

Barytprobe-*a* gab keine Reaktion.

Barytprobe-*b* gab gleich deutliche Reaktion.

P_V: Barytprobe-*b* gab keine Reaktion.

0.7284 g verbrauchten 23.27 ccm Salzsäure, also 24.4 % $SrCO_3$ und 75.6 % $CaCO_3$; d. h. auf 2.7 g: 0.7 g $SrCO_3$ und 2.0 g $CaCO_3$.

Die entnommenen Proben V_I—V_{IV} wurden alle auf die unter V_I angegebene Weise untersucht:

V_I: Die entnommenen 50 ccm wurden mit Wasser bis zu 250 ccm verdünnt, davon nahm ich 25 ccm und verdünnte diese bis zu 250 ccm, endlich nahm ich davon 25 ccm (also von der ursprünglichen Flüssigkeit $^1/_2$ ccm) und

titrierte mit einer Natronlösung, welche im Verhältnis zu oben genannter Salzsäure bestimmt war. Ich gebrauchte Natronlösung, 4.46 ccm Salzsäure = 0.094 g HCl entsprechend. Der Säuregrad wurde berechnet, als ob es $^1/_2$ ccm Salzsäure wäre, welche 0.094 g HCl enthielt, die Lösung enthielt da ca. 17.3 % HCl.

V_{II}: $^1/_2$ ccm verbrauchte Natronlösung, 5.7 ccm Salzsäure = 0.1201 g HCl, also ca. 21.7 % HCl entsprechend.

V_{III}: $^1/_2$ ccm verbrauchte Natronlösung, 8.08 ccm Salzsäure = 0.1702 g HCl, also ca. 29.6 % HCl entsprechend.

V_{IV}: $^1/_2$ ccm verbrauchte Natronlösung, 9.75 ccm Salzsäure = 0.2054 g HCl, wird auch hier, trotz Inhalt von Äther, die Lösung als reine Salzsäure genommen, entspricht dieses ca. 35 % HCl.

Man sieht hieraus, dafs es nicht möglich ist, allen Baryt abzuscheiden, bevor zugleich ungefähr aller Strontian gefällt ist; zwar nimmt die Barytmenge stets in den Niederschlägen P_{II}, P_{III} und P_{IV} ab, aber eine Methode läfst sich nicht darauf bauen. Dagegen mufs man ein anderes Verhältnis beachten, und zwar dies, dafs P_I ausschliefslich aus Baryumchlorid besteht, man kann also durch einen passenden Salzsäurezusatz einen Teil Baryumchlorid fällen, ohne Verlust von Strontiumchlorid. Bei diesen Versuchen sind 29.7 g von 37.7 g oder 78.8 % vom ganzen gefällt, stets als Karbonat gerechnet; deutlicher kann es vielleicht so ausgedrückt werden, dafs das käufliche Strontiumkarbonat, welches ich als Ausgangsprodukt benutzte, vor der Fällung mit Salzsäure 18.85 % $BaCO_3$ enthielt, nach der Fällung sind nur 3.85 % $BaCO_3$ zurück, stets im Verhältnis zum Ausgangsprodukt gerechnet. Nach dieser Fällung enthielt die Flüssigkeit ca. 17.3 % Salzsäure. Es wäre ja möglich, dafs ein besseres Resultat erzielt werden könnte, wenn man eine etwas stärkere Säure gebrauchte; darüber werden die folgenden Versuche Aufschlufs geben.

Tabelle IX. Versuch No. 21.

Die Bezeichnung des Niederschlages	Das Gewicht des Niederschlages als Karbonat	Der Prozentinhalt von			Das Gewicht von			Der Säureinhalt nach Abscheidung des Niederschlages
		$CaCO_3$	$SrCO_3$	$BaCO_3$	$CaCO_3$	$SrCO_3$	$BaCO_3$	
P_I	30.0 g	—	0.9 %	99.1 %	—	0.3 g	29.7 g	17.3 % HCl
P_{II}	36.0 g	—	90.3 %	9.7 %	—	32.5 g	3.5 g	21.7 % HCl
P_{III}	78.0 g	—	94.8 %	5.2 %	—	73.9 g	4.1 g	29.6 % HCl
P_{IV}	20.0 g	—	99.8 %	0.2 %	—	19.9 g	0.1 g	35.0 % HCl
P_V	2.7 g	75.6 %	24.4 %	—	2.0 g	0.7 g	—	—
P_{VI} + Verlust (14 g + 1.8 g)	15.8 g	—	—	—	0.3 g	15.2 g	0.3 g	—
200 g $SrCO_{3(A)}$ enthält	182.5 g				2.3 g	142.5 g	.37.7 g	

Versuch No. 22.

95 g $SrCO_{3(B)}$ und 5 g Strontiumhydroxyd werden auf gewöhnliche Weise in so wenig Salzsäure wie möglich gelöst und die Lösung bis zu $^1/_2$ l verdünnt; hierzu setzte ich, anfangs in gröfseren Partien, später nach und nach unter beständigem Schütteln und wiederholter Abkühlung mit kaltem Wasser 750 ccm 30%iger Salzsäure. Nachdem die Masse einige Zeit in kaltem Wasser gestanden hatte, wurde die obenstehende Flüssigkeit abgegossen, der Niederschlag auf einen Trichter mit durchlöcherter Filtrierplatte gebracht, erst ein paar Mal vor der Luftpumpe mit 30% iger Salzsäure und danach mit Äther-Weingeist säurefrei gewaschen. Der Niederschlag wog 9 g ($BaCl_2$, $2H_2O$) zu 7.3 g $BaCO_3$ entsprechend, und enthielt keinen, oder nur äufserst wenigen Strontian. In 100 g $SrCO_{3(B)}$ wurden 9.71 g $BaCO_3$ gefunden, es ist also nur Baryumchlorid zurück geblieben, zu ca. 2.4 g $BaCO_3$ entsprechend. Den Säuregrad der Lösung berechnete ich, als wenn ich mit Salzsäure und Wasser und nicht mit einer wässerigen Lösung zu thun hatte:

$^1/_2$ l Wasser	500 g	
750 ccm 30% ige Salzsäure	862.5 g	
	1362.5 g	enthaltend 258.75 g HCl,

also ca. 19% HCl.

Versuch No. 23.

95 g $SrCO_{3(B)}$ und 5 g Strontiumhydroxyd werden vollständig, wie bei vorigem Versuch behandelt, nur benutzte ich zur Fällung 800 ccm 30%ige Salzsäure. Durch diesen Zusatz entstand, wie bei Versuch No. 22 der Niederschlag von Baryumchlorid auf die charakteristische Weise wie ein schweres Pulver, welches sich leicht an den Boden setzte. Beim Stehen in kaltem Wasser entstand zugleich ein kleiner nadelförmiger Niederschlag, der für das Strontiumchlorid charakteristische Aussehen hatte, derselbe verschwand indessen vollständig, wenn ich die Flüssigkeit bis zur gewöhnlichen Temperatur erwärmte und den Kolben schüttelte; ich stand offenbar hier bei der Grenze, die ich suchte. Nach Filtrierung, Waschung und Trocknung wog der Niederschlag 9.1 g, 7.35 g $BaCO_3$ entsprechend, er zeigte sich so gut wie strontianfrei. Der Säuregrad der Flüssigkeit war, wie oben berechnet, ca. 19.4%.

Versuch No. 24.

95 g $SrCO_{3(B)}$ und 5 g Strontiumhydroxyd wurden wie in den beiden vorhergehenden Versuchen behandelt, nur wurden 850 ccm 30 %ige Salzsäure benutzt. Ich erhielt dadurch nicht nur den pulverförmigen Niederschlag von Baryumchlorid, sondern auch eine grofse Menge Nadeln, die sich nicht durch Schütteln mit der Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur lösten. Der Niederschlag wog 29.5 g und enthielt eine grofse Menge Strontiumchlorid. Der Säuregrad der Flüssigkeit, wie oben berechnet, war 19.8 %.

Wie man aus diesen kleinen Versuchen ersieht, ist es möglich, so viel Baryt auszufällen, dafs in der Lösung nur Chlorid gefunden wird, 2—3 g Karbonat entsprechend, wenn man von 100 g Karbonat ausgeht.

Natürlicherweise gelten die oben angeführten Zahlen nur für die Verdünnungsgrade, welche hier benutzt sind, ich habe andere Versuche angestellt, bei denen ich ebenfalls von 100 g Karbonat ausging, zu Chlorid umbildete und in $^1/_2$ l Flüssigkeit löste, aber wo ich mit 39 %iger Salzsäure gefällt habe. Selbstverständlich werde ich dort eine geringere Menge Salzsäure zur Fällung benutzen, ich bekomme deswegen eine geringere Flüssigkeitsmasse und eine mehr konz. Salzlösung, die Flüssigkeit braucht deswegen nicht über 19 % Salzsäure zu enthalten, bevor das Strontiumchlorid beginnt sich abzuscheiden, aber auf der anderen Seite scheidet das Baryumchlorid sich auch leichter ab. Ferner habe ich 100 g $SrCO_{3(A)}$ benutzt, die ungefähr doppelt so viel Baryt enthielten, wie 100 g $SrCO_{3(B)}$; auch hier gelang es, so viel Baryumchlorid zu fällen, dafs in der Lösung nur Chlorid gefunden wird, 2—3 g Baryumkarbonat entsprechend. Der Versuch ist leicht auszuführen, die Grenze ist äusserst scharf und leicht zu treffen, wenn man auf folgende Weise vorgeht: Zur Lösung der Chloriden (ca. $^1/_2$ l auf 100 g Karbonat) setzt man konz. Salzsäure, erst in gröfseren Mengen, bis ein Niederschlag hervorzukommen beginnt, und danach, unter wiederholter Abkühlung mit kaltem Wasser, in geringeren, z. B. durch lebhaftes Zutröpfeln von einem Scheidetrichter, indem man während des Zutröpfelns den Kolben stets schüttelt. Man stellt das Zutröpfeln von Salzsäure ein, wenn nach Abkühlung mit kaltem Wasser nadelförmige Krystalle sich abzuscheiden beginnen, ein Zeitpunkt, den man, ohne Übung zu haben, leicht entdecken kann,

danach wärmt man unter Umschütteln auf kochendem Wasserbad einen Augenblick, bis die nadelförmigen Krystalle verschwunden sind. Nach Hinstellen von ganz kurzer Zeit setzt das Baryumchlorid sich am Boden an und die Flüssigkeit kann, ohne Weiteres davon abgegossen werden. Wie früher besprochen (siehe S. 328), kann die Fällung des Strontians und des Restes von Baryt durch Schwefelsäure direkt in dieser ziemlich stark salzsauren Flüssigkeit ohne wesentlichen Verlust von Strontian vorgenommen werden, wogegen die allergröfste Menge Kalk in der Lösung verbleibt.

i. Andere Methoden.

Man wird beim Durchlesen der voraufgegangenen Abschnitte bald entdecken, dafs die Methoden, welche zur Trennung von Strontian und Kalk benutzt werden, im grofsen und ganzen einen anderen Charakter haben als die zur Trennung von Strontian und Baryt benutzten. Die erstgenannten gründen sich nämlich auf einer Fällung des einen oder anderen Strontiansalzes, wodurch das entsprechende Kalksalz, die Unreinigkeit gelöst bleiben sollte, während die letztgenannten gewöhnlich darauf ausgehen, die Unreinigkeit, den Baryt, als ein oder anderes Salz zu fällen, während das entsprechende Strontiansalz gelöst bleiben sollte. Selbstverständlich ist die erste Art der präparativen Methoden der letzten vorzuziehen, aber Trennungsmethoden dieser Art fehlen ganz für Strontian und Baryt. Es giebt nämlich sehr wenig Barytsalze, welche leichter löslich sind als die entsprechenden Strontiansalze, und dies ist ja gerade das, worauf das ganze ankommt. Man könnte an die oxalsauren Salze denken, und ich habe auch versucht, dieselben zu benutzen, aber der Unterschied der Löslichkeit ist so gering, dafs man Baryt und Strontian gar nicht auf diesem Wege trennen kann. Ähnliche Bedingungen bieten die Hydroxyde dar, und ich habe deswegen versucht, ob es nicht möglich wäre, von einigermafsen verdünnten, barythaltigen Strontiansalzlösungen mit Natron barytfreies Strontiumhydroxyd zu fällen, aber es ist mir nicht gelungen. Ich werde nicht näher auf diese vollständig unbrauchbaren Methoden und die Versuche einzugehen, die ich diesbezüglich angestellt habe, doch meinte ich, dieselben der Vollständigkeit halber anführen zu müssen.

C. Schlufs.

Aus der vorliegenden Arbeit ersieht man, wie schwierig die Strontiansalze sich von Kalk- und Barytsalzen trennen lassen und es ist recht charakteristisch, dafs sich bei dieser Trennung eine bestimmte Regel geltend macht, eine Regel, die kurz so ausgedrückt werden kann, dafs entsprechende, isomorphe Salze von nahverwandten Stoffen sich schwieriger trennen lassen, als entsprechende Salze, welche nicht isomorph sind. Diese Regel ist wohl ganz selbstverständlich, aber sie ist nicht immer bei präparativen Arbeiten beachtet worden; ich werde deswegen ein paar Beispiele aus der vorliegenden Arbeit anzuführen. Was die Chloride von Calcium, Strontium und Baryum betrifft, ist es mir nicht möglich gewesen, Calciumchlorid vollständig von Strontiumchlorid zu trennen, obgleich jedes derselben in reinem Zustand sich vollständig verschieden dem Trennungsmittel, der konz. Salzsäure gegenüber, verhält. Anders dagegen mit Strontium- und Baryumchlorid, die mit einem Gradunterschied sich konz. Salzsäure gegenüber, vollständig gleich verhalten, indem beide gefällt werden, aber nicht isomorph sind, und im ganzen hat jedes sein charakteristisches Aussehen; sie können mit konz. Salzsäure getrennt werden, selbstverständlich nicht vollständig, aber die Hauptmenge des Baryumchlorids, das doch als untergeordneter Bestandteil zugegen ist, kann gefällt werden, ohne das geringste Strontiumchlorid mit herabzuziehen. Was die Nitrate der drei hier besprochenen Metalle betrifft, wird keiner daran denken, Strontium- und Baryumnitrat zu trennen, dazu gleichen dieselben einander zu sehr; dagegen wird es verhältnismäfsig leicht, diese von Calciumnitrat zu trennen, aber das letztere hat auch eine andere Krystallform und im ganzen einen von den andern ganz verschiedenen Charakter. Die Sulfate von Calcium, Strontium und Baryum sind isomorph und obgleich zwischen den verschiedenen Gliedern ein ganz bedeutender Gradunterschied in der Löslichkeit ist (z. B. in verdünnter Salzsäure) oder in der Widerstandsfähigkeit, den Alkalikarbonaten gegenüber, ist es doch ganz unmöglich, dieselben zu trennen, wenn sie zusammen und nicht jedes für sich ausgefällt sind.

Ich werde endlich zum Schlufs die Methode anführen, welche ich nach den, aus dem Vorangegangenen gewonnenen Erfahrungen zur Darstellung reiner Strontiansalze für die beste ansehe, indem ich stets von 100 g käuflichem Strontiumkarbonat ausgehe.

95 g Karbonat werden in so wenig Salzsäure wie möglich gelöst, die Lösung bis zu 400 ccm verdünnt und nach Erwärmung,

um die Kohlensäure auszutreiben, ohne vorhergehende Filtrierung 5 g Strontiumhydroxd in fester Form zugesetzt, worauf das ganze eine Stunde auf dem Wasserbade unter wiederholtem Schütteln des Kolbens erwärmt wird. Darnach wird filtriert, zum Filtrat 5 bis 10 ccm Chlorwasser zugesetzt, und das ganze wieder eine halbe Stunde erwärmt. Hiernach wird von dem möglicherweise abgeschiedenem Niederschlag filtriert und das Filtrat, welches stark alkalisch reagieren soll, schwach mit Salzsäure übersättigt und in einem Kolben von 2 l bis zu ca. $^1/_2$ l verdünnt. Hierzu wird, unter wiederholter Abkühlung mit kaltem Wasser, konzentrierte Salzsäure, erst in gröfseren Portionen und später durch lebhaftes Zutröpfeln aus einem Scheidetrichter, stets unter gutem Umschütteln gesetzt. Man hält mit dem Zusetzen von Salzsäure ein, wenn bei der Abkühlung nadelförmige Krystalle hervorzukommen beginnen, darauf wird der Kolben einen Augenblick unter Schütteln über einem kochenden Wasserbad erwärmt, bis die nadelförmigen Krystalle verschwunden sind. Nach kurzer Zeit kann die klare Flüssigkeit in einen anderen 2 l Kolben gegossen werden, der Niederschlag des Baryumchlorids wird auf ein Filter gebracht, der Kolben und der Niederschlag ein paar Male mit 25—30$^0/_0$ iger Salzsäure gewaschen und die Waschsalzsäure der Hauptlösung[1] zugesetzt. Diese wird erwärmt und mit einer Mischung von 70 g konzentrierter Schwefelsäure und $^1/_2$ l Wasser gefällt, nach der Fällung ein paar Stunden auf dem Wasserbade unter wiederholtem Schütteln erwärmt, damit der Niederschlag seine voluminöse Form verlieren und sich sammeln kann. Nach Stehenlassen bis zum nächsten Tage werden die Sulfate durch Dekantierung mit warmem Wasser säurefrei gewaschen und danach 2 Stunden auf dem Wasserbade mit $1^1/_4$ l 10$^0/_0$ iger Ammoniumkarbonatlösung unter häufigem Schütteln des Kolbens erwärmt. Das hierdurch gebildete Produkt wird durch Dekantierung mit warmem Wasser von Ammoniumsulfat befreit, eine herausgenommene kleine Probe soll dann bei Lösung in Salpetersäure nur eine Kleinigkeit ungelösten Sulfats hinterlassen, im entgegengesetzten Falle wird der Niederschlag aufs neue mit $^1/_2$ l 10$^0/_0$iger Ammoniumkarbonatlösung u. s. w., wie oben, behandelt. Der reingewaschene Niederschlag wird mit einem kleinen Überschufs von verdünnter Salpetersäure behandelt, worauf man, nach Erwärmung auf dem Wasserbade, filtriert. Das Filtrat wird

[1] Aus dem Baryumchlorid wird leicht reines Baryumchlorid durch Lösung in Wasser, Filtrierung und Fällung des Filtrats mit Salzsäure gewonnen.

bis zu 1 l verdünnt und hierzu werden 100 ccm 66 % ige Salpetersäure, und nach und nach unter Umschütteln 20 ccm verdünnte Schwefelsäure gesetzt (dieselbe soll Schwefelsäure, ca. 2 g SrO entsprechend, enthalten). Nach Stehenlassen bis zum nächsten Tage unter wiederholtem Schütteln wird von dem abgeschiedenen Niederschlag filtriert und zum Filtrat 10 ccm von der obengenannten Schwefelsäure gesetzt. Unter häufigem Umschütteln steht das ganze bis zum nächsten Tage, worauf filtriert und zum Filtrat wieder 10 ccm verdünnte Schwefelsäure gesetzt werden, u. s. w. bis das zuletzt gefällte Sulfat sich fast oder absolut barytfrei zeigt, die Lösung wird dann ebenfalls von Baryt befreit sein und kann bis zur Trockenheit eingedampft werden; gewöhnlich ist ein Zusatz von 20 ccm Schwefelsäure und 3 oder höchsten 4 Zusätzen von 10 ccm Schwefelsäure ausreichend, um eine barytfreie Lösung[1] zu bekommen. Der Eindampfungsrest wird in Wasser gelöst und die Lösung filtriert, das Filtrat in einer grofsen Porzellanschale unter Umrühren zu einer breiartigen Masse eingedampft, und hierzu 200—300 ccm Weingeist gesetzt, wonach das Ganze in kaltem Wasser ein paar Stunden steht. Danach wird filtriert, und der Niederschlag vor der Luftpumpe zwei- oder dreimal mit Weingeist gewaschen und dann wieder in Wasser gelöst; die filtrierte Lösung aufs neue zu einem Brei eingedampft und dieser wie vorhin mit Weingeist behandelt. Zeigt das mit Weingeist gewaschene und danach getrocknete Strontiumnitrat sich noch kalkhaltig, mufs es wieder in Weingeist gelöst und nach Eindampfen zu einem Brei zum dritten Mal mit Weingeist behandelt worden, es ist danach gewöhnlich absolut rein und wird auf Baryt und Kalk durch die früher angegebenen Proben[2] untersucht.

Was die Ausbeute betrifft, habe ich von: 100 g $SrCO_{3(A)}$ auf diese Weise 75—80 g reines Strontiumnitrat und von 100 g $SrCO_{3(B)}$ auf dieselbe Weise 90—95 g reines Strontiumnitrat bekommen; also durchschnittlich 76—77 % von der berechneten.

[1] Der abfiltrierte Niederschlag von Sulfaten wird gesammelt und eine gröfsere Portion mit einem grofsen Überschufs von Natriumkarbonat gekocht, wonach die Masse durch Waschen von Natriumsulfat befreit wird. Nach Lösung des gebildeten Karbonats in Salzsäure hat man eine barythaltige Strontiumchloridlösung, welche wie oben verarbeitet werden kann.

[2] Der zum Auskochen und Waschen benutzte Weingeist enthält keine anderen flüchtigen Stoffe als Weingeist und Wasser und kann deswegen in vollständig reinem Zustand durch Destillation wieder gewonnen werden.

Nach Vollendung dieser Arbeit (dieselbe wurde am 1. Dezember 1894 der Universität Kopenhagen eingeliefert) ist eine grofse Arbeit, das Atomgewicht von Strontium betreffend, von RICHARDS[1] veröffentlicht.

Natürlicherweise mufs er zu diesem Zweck reine Strontiansalze darstellen, und um dieses zu erreichen, benutzt er vielmaliges Umkrystallisieren des Materials, indem selbstverständlich die Ausbeute für ihn keine grofse Rolle spielt. Ich werde deswegen nicht näher auf die von ihm angewandten Methoden eingehen, sondern nur bemerken, dafs keine seiner Angaben gegen die von mir gefundenen Resultate spricht; er findet ebenso wie ich, dafs man nach BARTHE und FALIÈRES Methode kein absolut kalkfreies Präparat gewinnen kann.

[1] *Diese Zeitschr.* (1895) 8, 253.

Kopenhagen, Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt, Oktober 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Oktober 1895.

Eine neue Klasse von Metallammoniakverbindungen.

Von

O. F. Wiede und K. A. Hofmann.

(Vorläufige Mitteilung.)

Wir haben in unserer ersten Mitteilung[1] über Eisennitrosoverbindungen kurz erwähnt, dafs Kobaltsalze analog den Eisensalzen bei der Einwirkung von Stickoxyd auf ein Gemisch mit Alkalithiosulfat und Alkalinitrit intensiv braun gefärbte Lösungen geben.

Die Isolierung der fraglichen Körper ist uns bis heute noch nicht gelungen, doch führte uns die konsequente Verfolgung dieses Gegenstandes zur Entdeckung einer grofsen Klasse mit Metallammoniakverbindungen. Diese leiten sich, wie es bis jetzt scheint, von der Trithiokohlensäure ab.

In der Hoffnung, durch Einwirkung von Stickoxyd auf ein wässeriges Gemisch von Kobaltohydroxyd und Ammoniak mit Schwefelkohlenstoff, analog der Bildung von Ammoniumeisenheptasulfonat,[2] zu einer Nitrosokobaltverbindung zu gelangen, wurde in der, an zitierter Stelle angegebenen Weise verfahren. Anfangs bewirkte der Eintritt von Stickoxyd in die Mischung von frisch gefälltem Kobaltohydroxyd, wässerigem Ammoniak und Schwefelkohlenstoff Gelb- dann Grünbraunfärbung des suspendierten Niederschlages und schliefslich Schwarzfärbung desselben, aus welchem Gemisch sich schliefslich schwarze Krystallkörner ausschieden. Durch Schlämmen mit Alkohol lassen sich diese von dem amorphen Nebenprodukte trennen. Durch das Mikroskop wurde die Einheitlichkeit des Präparates festgestellt. Die Krystalle sind schwarze, diamantglänzende Rhomboëder. Die Analyse der mit Alkohol und Äther gewaschenen, lufttrockenen Krystalle ergab:

[1] *Diese Zeitschr.* 8, 321.
[2] *Diese Zeitschr.* 9, 299.

Für $C_2S_7\,Co_2(NH_3)_6$.

	Gefundene Prozente	Berechnete Prozente
Co	25.2 25.9 25.4 25.5	25.2
S	47.3 48.0	47.9
NH_3	20.1 20.3 20.6 20.6	21.6
C	5.8	5.1
H	3.79	3.57
N	17.3 17.4	17.8

Die Kobaltbestimmung geschah durch Abrauchen der Verbindung mit konzentr. Salpetersäure und darauffolgendes Glühen bis zur Gewichtskonstanz. Es wurde also Co_3O_4 zur Wägung gebracht. Die Schwefelbestimmung wurde nach CARIUS im Einschmelzrohr vorgenommen. Das Ammoniak wurde mit Natronlauge überdestilliert, in $^1/_{10}$ norm. Schwefelsäure aufgefangen und mit $^1/_{10}$ norm. Kalilauge zurücktitriert. Indikator: Cochenille. Das nicht unerhebliche Defizit im Ammoniakgehalt erklärt sich wohl aus der Schwierigkeit, durch Kochen mit Natronlauge vollständige Zersetzung zu erzielen. Es dauert geraume Zeit, etwa 15 Minuten, ehe die dunkelgelbgrüne Farbe der alkalischen Lösung verschwindet. — Die Kohlenstoffbestimmung geschah durch Verbrennen der Substanz im Rohr. Die Kupferoxydschicht war zum Auffangen von Schwefeldioxyd mit grobkörnigem Bleichromat gemischt. Doch ist bei dem hohen Schwefelgehalt auch hierdurch ein Plus an Kohlenstoff nicht zu vermeiden.

Die Verbindung löst sich in Wasser sehr schwer mit gelbgrüner Farbe, hierbei aber wahrscheinlich unter Zersetzung. Versuche, die elektrische Leitfähigkeit zu bestimmen, um so im Sinne der WERNER'schen Ideen das Vorliegen einer Hexamiverbindung zu erweisen, schlugen daher fehl. An ein Umkrystallisieren ist nicht zu denken. Bei dem hohen spezifischen Gewicht dieser Krystalle führt aber der erwähnte Schlämmprozefs zur vollsändigen Isolierung. In Natronlauge löst sich die Substanz mit dunkelgelbgrüner Farbe, zunächst ohne Ammoniakentwickelung. Tierische Haut wird von der Lösung intensiv braun gefärbt. Starke Säuren zersetzen leicht unter Abscheidung von Schwefel. Beim trockenen Erhitzen entweicht Schwefelkohlenstoff.

Wie aus der Analyse hervorgeht, läfst sich beim andauernden Erhitzen mit Natronlauge wohl aller Stickstoff als Ammoniak aus-

treiben, was mit Hinzunahme des Fehlens von Sauerstoff beweist, dafs keine Nitrosoverbindung vorliegt. Wir fassen den Körper auf als ein Salz des Kobaltisulfides mit der Trithiokohlensäure im Sinne der längst bekannten Kobaltammoniaksalze:

$$\left(\begin{array}{l} C \begin{smallmatrix} \nearrow S \\ \leftarrow S \\ \searrow S \end{smallmatrix} > Co \searrow \\ \qquad\qquad\qquad S \\ C \begin{smallmatrix} \nearrow S \\ \leftarrow S \\ \searrow S \end{smallmatrix} > Co \nearrow \end{array} \right) 6NH_3,$$

ohne zunächst über die Lagerung der Ammoniakmoleküle irgend eine nähere Vorstellung entwickeln zu wollen. Man sollte nun erwarten, dafs die wässerige Lösung von thiokohlensaurem Ammon mit Kobaltihydroxyd bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak direkt unsere Verbindung lieferte. Man erhält aber so nur einen schwarzen, amorphen Körper, dessen Indentifizierung mit dem vorhergehenden nicht möglich war. Wohl aber gelingt die Darstellung, wenn man **Kobalthydroxyd** auf sich eben bildende Schwefelkohlenstoffammoniak-Verbindungen einwirken läfst. Höchst wahrscheinlich ist hier der verhältnismäfsig langsame Verlauf der Reaktion günstig für die Abscheidung der Substanz im krystallisierten Zustande. Fügt man zu Kobalthoydroxyd konzentriertes Ammoniak und Schwefelkohlenstoff in bestimmten Verhältnissen und erwärmt das Gemisch wenige Minuten, so färbt es sich erst schmutziggelb, dann gelbgrün und nach einiger Zeit scheiden sich schwarze, diamantglänzende hexagonal hemiedrisch ausgebildete Krystalle ab. Die Analyse zeigte die Identität des Produktes mit den früher erwähnten schwarzen Krystallen, welche beim Einleiten von Stickoxyd entstanden waren.

Analyse für $C_2S_7Co_2(NH_3)_6$.

	Gefundene Prozente	Berechnete Prozente
Co	25.3	25.2
S	48.2	47.9
NH_3	20.9	21.6

Das Einleiten von Stickoxyd scheint nur eine mechanische Wirkung ausgeübt zu haben. Unaufgeklärt ist noch, dafs bei dieser Reaktion eine Kobaltiverbindung entsteht. Aber bei dem grofsen Bestreben der Kobaltsalze, bei überschüssigem Ammoniak in Kobaltisalze überzugehen, scheint dieser Fall nicht analogielos.

Eine ausführliche Untersuchung der neuen Verbindungen, wie sie der eine von uns (K. A. Hofmann) vornimmt, wird diesen Punkt mit aufzuklären suchen.[1]

Die Fähigkeit, mit Thiokohlensäure Metallsalze zu bilden, ist übrigens nicht auf das Kobalt beschränkt. Wir haben bereits eine Reihe von entsprechenden Salzen anderer Metalle dargestellt, von denen wir hier nur noch eine Nickel- und eine Eisenverbindung erwähnen wollen.

Läfst man auf Nickelohydroxyd Ammoniak und Schwefelkohlenstoff einwirken, so löst sich das Hydroxyd in der Kälte mit schmutziggrüner Farbe, die in der Wärme allmählich in braun und rotbraun übergeht, um nach einiger Zeit rubinrot durchsichtige Krystallnadeln abzuscheiden. Dieselben wurden abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und lufttrocken gemacht. Unter dem Mikroskop schienen sie einheitlich. Eine bestimmte Krystallform war nicht zu erkennen, doch liefs sich Doppelbrechuug an den Krystallen feststellen.

Die Analyse ergab für $CS_3Ni(NH_3)_3$:

	Gefundene Prozente		Berechnete Prozente
Ni	27.8	28.0	26.7
S	44.5		44.2
NH_3	23.3	23.2	23.5
C	5.7	5.6	5.5
H	4.6	4.3	4.1

Die Analysen wurden wie beim Kobalt angegeben ausgeführt, das Nickel aber elektrolytisch als Metall abgeschieden und als solches gewogen. Das Salz ist in Wasser schwer, in Natronlauge leicht mit intensiv gelbroter Farbe löslich und ist auch beim Kochen mit Ätzalkalien eine Zeit beständig. Die Lösung färbt tierische Haut intensiv gelbrot. Das Absorptionsspektrum der Lösung ist nicht charakteristisch, es zeigt sich einseitige Absorption des Lichtes nach dem brechbaren Ende zu. Beim trockenen Erhitzen der Substanz

[1] Mit Kobaltihydroxyd Schwefelkohlenstoff und Ammoniak erhält man ebenfalls hierher gehörige Verbindungen, und zwar in erster Linie äufserst dünne grüne haarförmige Krystalle.

entweicht Schwefelkohlenstoff, der als xanthogensaures Kupfer nachgewiesen werden konnte.

Dieses Nickelsalz ist weniger beständig als die eingangs erwähnte Kobaltverbindung. Während sich diese bei Monate langem Aufbewahren im trockenen Zustande äufserlich nicht veränderte, verliert erstere schon beim Liegen an der Luft einen Teil ihres Ammoniaks und Schwefelkohlenstoffes.

Auch aus dem Nickelihydroxyd erhält man auf die angegebene Weise eine ähnliche rote krystallisierte Verbindung, doch ist die Identität z. Z. noch nicht festgestellt.

Merkwürdigerweise nun leiten sich auch vom Eisen solche krystallisierte Ammoniakverbindungen ab. Fügt man zu konzentriertem, wässerigem Ammoniak Ferrihydroxyd und Schwefelkohlenstoff, so geht in der Wärme eine Eisenverbindung mit dunkelweinroter Farbe in Lösung, die sich allmählich in schwarzen, anscheinend tetragonalen Krystallprismen mit violettem Flächenschimmer abscheidet. Man saugt von der überstehenden Flüssigkeit ab und wäscht mit Alkohol und Äther nach. Die Verbindung ist an der Luft äufserst zersetzlich, wo sie beim kurzen Liegen ähnlich dem pyrophorischen Eisen unter starker Rauchbildung rasch verglüht und Eisenhydroxyd hinterläfst. Die Krystalle erschienen einheitlich unter dem Mikroskop und ergab die

Analyse für $C_2S_7Fe_2(NH_3)_6.2H_2O$:

	Gefundene Prozente			Berechnete Prozente
Fe	22.7	22.3	22.7	22.6
S	46.6	46.3		45.0
NH_3	21.3	21.4		20.5
C	5.3			4.8
H	4.5			4.4

Die einzelnen Analysen wurden wie bei den anderen Verbindungen erwähnt ausgeführt. Unsere Verbindung ist in Wasser mit dunkelweinroter Farbe, in Natronlauge nicht löslich und färbt die tierische Haut gelbbraun. Die Analogie zwischen der Eisen- und der Kobaltverbindung ist bis auf den Krystallwassergehalt vollkommen.

Die drei im vorhergehenden beschriebenen Körper enthalten auf ein Metallatom nur drei Ammoniakmoleküle, doch können wir

bis jetzt nicht bestimmt aussagen, dafs dies der Grenzwert sei. Fafst man z. B. die Kobaltverbindung als Hexaminsalz im Sinne der WERNER'schen Theorie auf, so müssen von den sechs Koordinationsstellen des Kobaltatoms drei mit Schwefel und drei mit Ammoniak besetzt sein. Weiter hinzutretendes Ammoniak müfste dann die Metall-Schwefelbindung dislocieren, d. h. sich dazwischen einlagern. Es fragt sich nun, ob dies angesichts der sehr festen Bindung, die in den Schwefelkobalt und -Nickelverbindungen zwischen Metall und Schwefel anzunehmen ist, möglich sein wird. Diesen Gegenstand, sowie die Übertragung der gefundenen Reaktionen zwischen Schwefelkohlenstoff und Ammoniak auf andere Metallhydroxyde wird der eine von uns ausführlich untersuchen und hofft darüber in kurzem berichten zu können.

Mitt. des chem. Laborat. der Kgl. Akad. der Wissenschaft zu München.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Dezember 1895.

Über die Darstellung von reinem Molybdän.

Von

AD. VANDENBERGHE.[1]

Mit 1 Figur im Text.

Unter den veröffentlichten Methoden zur Gewinnung reinen Molybdäns sind einige ganz mangelhaft, aber es sind zwei solche bekannt, die auf den ersten Blick den Anschein geben, als müfsten sie gute Resultate liefern. Ich meine die Methode von BERZELIUS[2], die auf der Reduktion des Molybdänsäureanhydrids durch Wasserstoff beruht, und die Methode VON DER PFORDTEN, welche sich auf die Reduktion des Polysulfids gründet. Das kritische Studium dieser beiden Methoden bildet den Gegenstand vorliegender Arbeit.

I. Methode von BERZELIUS (genannt VON DEBRAY).

Diese Methode ist modifiziert und verbessert worden nacheinander von WÖHLER, RAMMELSBERG, DÉBRAY und LOTHAR MEYER und HAAS.

Sie geht allgemein unter dem Namen der Methode von DÉBRAY. In ihrer Anwendung reinigt man das Molybdäntrioxyd durch Sublimation in einem Platinapparat und reduziert dann das reine Sublimationsprodukt im Wasserstoffstrom. Aber hier zeigt sich die erste Schwierigkeit. In welchem Apparat soll man arbeiten! Nimmt man Platinschiffchen, so erhält man ein platinhaltiges Molybdän und molybdänhaltige Schiffchen. Entgegen der Bemerkung von Hrn. VON DER PFORDTEN, der behauptet, dafs man die Schiffchen

---

[1] Ins Deutsche übertragen von O. UNGER.

[2] Um die Litteratur über die Darstellung von Molybdän kennen zu lernen, zieht man vorteilhaft zu Rat:

DAMMER, *Handbuch der anorg. Chem.*, **3**, 590.

FEHLING, *Handwörterbuch der Chemie*, Art. Molybdän.

FRÉMY, *Encyclopédie chimique.*

durch Erhitzen bis zur Rotglut in der Oxydationsflamme und daraufbarfolgende Behandlung mit Salpetersäure und Ammoniak leicht reinigen könne, ist es mir nicht gelungen, durch diese Behandlung das Schiffchen von Platin-Iridium, dessen ich mich bedient hatte, rein zu bekommen. Ich habe sogar gefunden, dafs nach einigen Operationen das Platin brüchig wird und bald nicht mehr zu gebrauchen ist. Ich nahm deshalb in der Folge lieber Porzellanschiffchen. Nach einer einzigen Operation ist das Schiffchen stark angegriffen und das erhaltene Produkt enthält eine beträchtliche Menge Molybdänsilicium. Das letztere kann zum gröfsten Teil beseitigt werden, wenn man die am Schiffchen haftenden Teile verwirft. Das Schiffchen ist dann mit einer Metallkruste ausgekleidet und bietet für die späteren Operationen weniger Gefahr. Um die Spuren von Silicium, die das Molybdän noch enthalten kann, zu entfernen, wasche ich es mit Flufssäure, Salzsäure und destilliertem Wasser und trockne es im Vacuum.

Im folgenden gebe ich den von mir eingeschlagenen Weg zur Gewinnung von Molybdän im grofsen.

Reduktion des Molybdäntrioxyds.

Den Wasserstoff gewinnt man durch Behandlung von arsenfreiem Zink mit verdünnter Schwefelsäure. Der Entwickelungsapparat besteht aus einer grofsen, dreifach tubulierten Woulff'schen Flasche, welche die Säure enthält. Diese Flasche trägt einen Behälter, dessen Ansatzrohr bis auf ihren Boden hinabreicht. Am oberen Ende dieses Rohres befindet sich eine Lage kleiner Porzellanscherben, die das Hinabgleiten von Zink verhüten sollen. Der Tubus *t* gestattet die Einführung von Zink. Der Tubus t^{I} ist mit dem Tubus t^{II} durch ein T-Rohrsystem verbunden, welches andererseits mit einer Flasche verdünnter Schwefelsäure in Verbindung steht; diese kann behufs Regulierung des Gasdrucks höher und tiefer gestellt werden. Der Hahn, den das T-Rohr trägt, hat den Zweck, das Rohr t^{III} anzusaugen.

Der so erzeugte Wasserstoff wird durch drei Thörner'sche Apparate geschickt, die nacheinander Kaliumpermanganatlösung, Natronlauge und konz. Schwefelsäure enthalten. Er passiert dann ein Rohr von böhmischem Glas, das, zwei Meter lang, nacheinander durch Kohlenoxyd reduziertes Kupfer, Platinschwamm, Phosphorsäureanhydrid und im U-förmigen Teil Glasperlen enthält, die die Verflüchtigung des Phosphorpentoxyds verhindern sollen. Das

Kupfer und der Platinschwamm werden auf Rotglut erhitzt, und bezwecken die Zurückhaltung der letzten Spuren Sauerstoff. Das Rohr von böhmischem Glas steckt in einem Rohr von Berliner Porzellan, das 1.2 m lang ist und 25 cm inneren Durchmesser besitzt, und dessen beide Enden je einen kleinen eisernen Kühler tragen, um eine Erwärmung der Stopfen zu umgehen.

Ein absoluter Schlufs des ersten der beiden Stopfen wird dadurch gesichert, dafs man eine Hülse, die sowohl Glasrohr wie Porzellanrohr umgiebt, mit Paraffin ausgiefst. Das Porzellanrohr liegt in einem Mermet'schen Gasofen, der die Temperatur des schmelzenden Kupfers zu erreichen erlaubt. Es ist nötig, dem Ofen eine kleine Neigung zu geben, um den Ablauf des bei der Reduktion entstehenden Wassers zu erleichtern. Aus demselben Grunde ist der letzte Stopfen mit einem relativ weiten (8 mm) Ableitungsrohr versehen, das exzentrisch in den unteren Teil des Korkes steckt. Ein Chlorcalciumturm bildet das Ende des Apparates. In dem Porzellanrohr stehen drei Porzellanschiffchen von 9 cm Länge und 2 cm Breite, welche das ganze reine Molybdäntrioxyd enthalten. Dieses Molybdäntrioxyd enthält nur mehr Spuren von Silicium. Ich fand es unnötig, die langwierige Arbeit der Sublimation des Anhydrids zur Entfernung des Siliciums in einem Platinapparat vorzunehmen, da es während der Reduktion ja wieder Silicium aufnimmt.

Bevor ich zur Reduktion schreite, leite ich durch den Apparat zwei Stunden lang einen Wasserstoffstrom, um die Luft thunlichst zu verdrängen. Das Porzellanrohr wird dann stufenweise erhitzt, bis Wasserdampf im Ableitungsrohr auftritt, und die Temperatur wird dann während einer gewissen Zeit konstant gehalten. Es vollzieht sich so eine teilweise Reduktion schon bei niedriger Temperatur, und man verhütet dadurch Verluste an Molybdänsäureanhydrid durch Sublimation. Zeigen sich Wassertröpfchen in reichlicher Menge im Ableitungsrohr, dann steigere ich die Hitze allmählich bis zum Maximum und treibe einen starken Wasserstoffstrom hindurch. Es bilden sich dann grofse Mengen Wasser, die rasch aus dem heifsen Teil des Rohres entfernt werden. Der Wasserstoffstrom wird erst verlangsamt, wenn das Ableitungsrohr trocken wird, und dann fahre ich mit dem Erhitzen noch eine Stunde fort. Hierauf läfst man das Porzellanrohr im Wasserstoffstrom abkühlen.

Jede Darstellung von Molybdän wurde morgens begonnen, während des Nachmittags führte ich die Reduktion aus, der Apparat

kühlte sich während der Nachtstunden ab und wurde erst am nächsten Morgen geöffnet.

Reinigung des erhaltenen Molybdäns.

Das so erhaltene Molybdän war von schön blafsgrauer Farbe. Es enthielt notwendigerweise Spuren von Molybdänsilicium, die von der Kieselsäure, die in dem angewandten Molybdäntrioxyd enthalten war, und zugleich von der Einwirkung des Molybdäns auf die Schiffchen herrührte. Ich habe oben angedeutet, wie ich dieses Silicium entfernen konnte.

Aber eine andere wichtige Frage erhebt sich hier. Enthält das bei so hoher Temperatur reduzierte Metall nicht noch von unvollständiger Reduktion herrührende niedrigere Oxyde? Diese Frage mufs Lothar Meyer[1] vorgeschwebt haben, als er empfahl, die letzten Spuren von niedrigen Oxyden durch Erhitzen des Molybdäns im Chlorwasserstoffstrom zu entfernen. So schrieb er in einem Bereicht über die Arbeit von Liechti und Rempe[2], welche das Studium der Chloride des Molybdäns durchgeführt hatten:

„Die Hauptschwierigkeit, der Blomstraud nicht ganz zu begegnen wufste, bestand in der Beschaffung oxydfreien Molybdäns, das durch Reduktion nicht leicht erhalten wird. Man gewinnt dasselbe sehr leicht, wie ich schon vor mehreren Jahren in Gemeinschaft mit Herrn Robert Haas von hier, jetzt in Irun, beobachtete, wenn man das unvollständig reduzierte Metall in trockner Chlorwasserstoffsäure erhitzt, wobei sich alles Oxyd in die von Débray entdeckte leicht flüchtige weifse Verbindung $MoO_3 . 2HCl$ verwandelt, die nach der Analogie der aus SO_3 und HCl entstehenden Verbindung SO_2OHCl wahrscheinlich als ein Hydroxylchlorid des Molybdäns $Mo(OH)_2Cl_2$ anzusehen ist.“

Nach diesen Autoren genügt es also, das oxydhaltige Molybdän in einem Salzsäurestrom zu erhitzen, um allen Sauerstoff in der Form von $MoO_3 . 2HCl$ zu entfernen.

Um zu prüfen, inwieweit diese Behauptung von Meyer und Haas richtig ist, habe ich ungefähr 20 g Molybdän bei 500° C. in eine trockene Salzsäureatmosphäre gebracht. Ich erhitzte das mit dem Molybdän beschickte Rohr von böhmischem Glas erst, als das Salzsäuregas, das den Apparat passiert hatte, von Wasser voll-

[1] Lothar Meyer, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **6**, 991.

[2] Lichti und Rempe, *Ann. Chem. Pharm.* **169**, 344.

ständig absorbiert wurde. Indem ich, wie angegeben, verfuhr, war ich sehr überrascht, wie ich sah, dafs aus dem zur Absorption des Salzsäuregases bestimmten Wasser Gasblasen entwichen. Das Gas hätte Luft oder besser Stickstoff sein können, wenn man annahm, dafs das Molybdän Sauerstoff gebunden enthielt. Wie grofs war mein Erstaunen, als ich fand, dafs das aufgefangene Gas Wasserstoff[1] war!

Ich glaubte einen Augenblick, dafs das Molybdän diesen Wasserstoff durch Adsorption bei seiner Bereitung festgehalten hatte. Folgendes Experiment hat mich eines Besseren belehrt. Ich verbrannte ca. 1 g Molybdän in einem Rohr, das mit einem Apparat von Volhard verbunden war. Letzterer änderte sein Gewicht nicht. Ich werde später im einzelnen auf die Versuche eingehen, die beweisen, dafs Wasserstoff auf Molybdän ohne Einwirkung ist.

Die Entbindung von Wasserstoff, von der weiter oben die Rede war, könnte durch die Gegenwart von Spuren Molybdänsilicium erklärt werden. Indessen ist zu bemerken, dafs diese Gasentwickelung bei 200° nicht auftrat. Es läfst sich nun aber vermuten, dafs das Molybdänsilicium durch die Salzsäure nach Mafsgabe der Wärme zersetzt würde. Es wäre auch möglich, dafs bei der von mir eingehaltenen Temperatur das Molybdän oder seine niederen Oxyde unter Wasserstoffentbindung chloriert werden. Schlofs endlich das Salzsäuregas nicht Spuren von Feuchtigkeit in sich, die entweder von der unvollständigen Trocknung durch Schwefelsäure[2] oder von der Einwirkung des Gases auf das Glas herrührte?

Diese Frage kann man nur dann aufklären, wenn die Abwesenheit von Oxyden im Molybdän absolut sicher ist.

Es ist noch zu bemerken, dafs nach der Behandlung des Molybdäns mit gasförmiger Salzsäure und Abkühlung des Apparates das Rohr durch trockene Luft sorgfältig von Salzsäuregas befreit worden war, bis die Luft keine saure Reaktion mehr gab. Trotz

---

[1] Ich hatte diese Erscheinung schon beobachtet, als ich feinverteiltes Molybdän dieser Behandlung unterwerfen wollte. Letzteres war aus Ammoniummolybdat, mit dem ein gereinigter Bimsstein getränkt worden war, durch Glühen und Reduktion erhalten worden. Hier konnte die Wasserstoffentwickelung von Molybdänsilicium herrühren, das bei der Einwirkung der Salzsäure auf den Bimsstein entstand.

[2] P_2O_5 konnte zum Trocknen des Gases keine Verwendung finden, da sich flüchtiges Phosphoroxychlorid bildete.

dieser Vorsichtsmafsregeln gab das Molybdän unzweideutig die Reaktion auf Chlor!

Um die experimentellen Bedingungen einhalten zu können, unter denen L. Meyer und Haas gearbeitet hatten, wandte ich mich an ersteren. Hr. Lothar Meyer war so gütig, in einem vom 23. Nov. 1893 datierten Brief folgendermafsen zu antworten:

„Die von Ihnen gewünschte Auskunft gebe ich Ihnen sehr gerne. Wie Sie schon richtig vermuten, ist die Dammer'sche Angabe,[1] dafs man glühen solle, ganz irrtümlich, man braucht nur gelinde zu zu erhitzen, ganz wie Débray angiebt, ob wir aber die Temperatur gemessen haben, erinnere ich mich nicht mehr. Herr Haas hat seine Arbeit nicht weiter geführt, und ich habe über dieselbe nichts weiter veröffentlicht, als die Ihnen bekannte Notiz[2]."

Ich nahm dann die Versuche nach den Angaben von Lothar Meyer wieder auf, indem ich in einer Salzsäure-Atmosphäre auf 200° erhitzte. Das Molybdän war vorläufig gereinigt worden durch successives Waschen mit Flufssäure, Salzsäure und destilliertem Wasser in einer Platinschale. Als nach längerem Waschen mit destilliertem Wasser das Molybdän keine Chlorreaktion mehr gab, trocknete ich es im luftleeren Raum.

Ungefähr drei Gramm dieses Molybdäns sind in den Apparat in gasförmige Salzsäure eingeführt worden. Die Temperatur wurde bei 200° gehalten. Es bildete sich im Anfang ein leichter weifser Beschlag. Nach dem Verlauf einer Stunde hatte jede Sublimation aufgehört, aber die Operation wurde noch eine Stunde fortgesetzt. Nach dem vollständigen Erkalten des Apparates liefs ich zwei Stunden lang einen Strom trockene Luft hindurch passieren. Dann wurde die das Schiffchen enthaltende Röhre luftleer gemacht und abermals während einer halber Stunde ein Luftstrom hindurch geschickt. Ein halbes Gramm dieses Molybdäns wurde nun mit 10 ccm destilliertem Wasser angerührt. Nach Verlauf einer Minute fiel das Metall auf den Boden der Reagensröhre; die überstehende Flüssigkeit wurde abdekantiert, mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuert und gab eine deutliche Chlorreaktion!

Diese Versuche zeigen klar, dafs die Behandlung des Molybdäns mit gasförmiger Salzsäure, weit entfernt, es zu reinigen, dasselbe

---

[1] Dammer, a. a. O.

[2] L. Meyer, a. a. O.

mit Chlor verunreinigt, also nicht als Reinigungsmethode angesehen werden kann.

Diese Behandlung ist auch ganz unzureichend zur Entfernung allen Sauerstoffes, den das Molybdän in Form von Oxyden enthalten könnte — trotz der Angaben von L. Meyer und Haas, wie ich sogleich zeigen werde.

Einwirkung der Salzsäure auf teilweise oxydiertes Molybdän.

Molybdän, das mit Flufssäure, Salzsäure und destilliertem Wasser gewaschen und dann im Vacuum getrocknet worden war, wurde durch Erhitzen an der Luft teilweise oxydiert. Die Gewichtszunahme gab die Menge des aufgenommenen Sauerstoffes an. Die freie Oberfläche zeigte einen braunen Fleck, der von der Bildung eines höheren Oxydes herrührte. Dieses partiell oxydierte Molybdän wurde in einem Salzsäurestrom auf 200° erhitzt. Gleich am Anfang zeigte sich ein schwaches weifses Sublimat. Die Operation wurde unterbrochen, als die Sublimation ganz aufgehört hatte.

Nachstehend die Resultate dieser Untersuchung.

Angewandtes Molybdän 0.7775 g.
Gefundener Sauerstoff 0.042 g.

Gefundener Gewichtsverlust nach der Behandlung mit HCl-Gas bei 200° 0.063 g.

Berechneter Gewichtsverlust, unter der Annahme, dafs der gebundene Sauerstoff das Molybdän in Form der Verbindung $MoO_2.2HCl$ verläfst 0.126 g.

Hierauf oxydierte ich die nämliche Probe Molybdän wieder, indem ich die Oxydation weiter trieb, dann nahm ich die Behandlung mit Salzsäuregas bei 200° wieder auf.

Molybdän + Spuren von Molybdänoxyds	0.7565.
Während der zweiten Oxydation gebundener Sauerstoff	0.1085.
Beobachteter Gewichtsverlust nach der Behandlung mit HCl-Gas	0.091.
Berechneter Gewichtsverlust aus dem neugebundenen Sauerstoff	0.3255.

Ich wiederholte die Oxydation ein drittes Mal, indem ich den Rückstand der zweiten Behandlung mit Salzsäuregas auf 500—600° C. erhitzte. Es bildete sich wiederum ein weifser Beschlag. Als die Sublimation ganz aufgehört hatte, machte ich eine dritte Wägung.

Beobachteter Gewichtsverlust beim Erhitzen auf 500—600° C. 0.2365.

Das Molybdän hatte die braunen Flecken noch. Dies zeigt schon allein, dafs die Salzsäure aufser stande ist, dem Molybdän die ihm anhängenden Spuren Sauerstoff zu entziehen.

Kurz zusammengefaſst, habe ich festgestellt, daſs das durch Reduktion des Molybdänsäureanhydrids mit Wasserstoff dargestellte und mit Fluſssäure und destilliertem Wasser gewaschene Molybdän nach der Behandlung mit Salzsäuregas bei 200° die Reaktion der Chloride giebt. Bei höherer Temperatur bildet sich unabhängig von dem weiſsen Sublimat Débray's eine rote Substanz, die ich als Oxychlorid anspreche, und Wasserstoff wird entwickelt.

Auſserdem habe ich gefunden, daſs nach obigen Angaben gereinigtes und dann einer partiellen Oxydation unterworfenes Molybdän durch Einwirkung von trockener Salzsäure nicht von allen Oxyden, die es enthält, befreit werden kann.

Es ist möglich, daſs gewisse Oxyde des Molybdäns das Sublimat von Débray's $MoO_3.2HCl$ liefern können.

Ein zusammengesetztes Oxyd, z. B. von der Formel

```
Mo—O—Mo—O—Mo—O
|                      |
O—Mo—O—Mo—O—Mo
```

könnte sich leicht in $4\,Mo + 2\,MoO_3$ umlagern, welch letzteres sich dann mit $4\,HCl$ verbinden würde. Aber meine Versuche beweisen, daſs nicht alle Oxyde sich so verhalten und fähig sind, sich in einer Salzsäureatmosphäre in $n\,Mo + m\,MoO_3.2\,HCl$ zu spalten.

Es wäre interessant, die Einwirkung der gasförmigen Salzsäure auf alle wohldefinierten Oxyde des Molybdäns zu studieren. Ich habe diese Aufgabe für das krystallisierte Molybdändioxyd unternommen, das man durch Schmelzen eines Gemenges von Ammoniummolybdat und Molybdäntrioxyd mit Borax und Kaliumcarbonat erhält.[1] Ich fand, daſs bei diesem Oxyd gegen 200° ein leichter weiſser Beschlag auftritt, der wahrscheinlich von einer Spur Molybdänsäureanhydrid herrührt; aber das Aussehen des Dioxyds ändert sich durchaus nicht, selbst wenn man es sehr stark erhitzt. Diese Arbeit wird den Gegenstand einer späteren Veröffentlichung bilden.

Die zahlreichen Versuche, die ich angestellt habe, haben mich überzeugt, daſs die Reinigung des Molybdäns durch trockene Salzsäure nur das Molybdänsäureanhydrid entfernen oder die Oxyde zerlegen kann, welche als Molybdänmolybdate angesehen werden können. Die Methode von L. Meyer und Haas beseitigt die niedrigen Oxyde nicht. Für alle Anwendungen, wo die Gegenwart der

[1] Muthmann, *Ann. Chim. Pharm.* **238**, 116.

letzteren keine Unzuträglichkeiten bereitet, giebt die DÉBRAY'sche Methode ein genügend reines Produkt.

II. Methode von VON DER PFORDTEN.

VON DER PFORDTEN[1] entdeckte eine neue Methode für die Bereitung von Molybdän, die sich auf die Reduktion des Polysulfids durch Wasserstoff gründet. Indem er die Arbeiten von L. MEYER und HAAS, LIECHTI und REMPE ins Gedächtnis zurückruft, sagt er: „Eine ähnliche Maſsregel ist bei der Reduktion der Sulfide nicht nötig, auch kann man sich leicht davon überzeugen, ob das erhaltene Produkt gänzlich schwefelfrei ist.“ Der Verfasser behauptet, daſs die Reduktion vollständig ist und daſs seine Methode sogar zur quantitativen Bestimmnng der Molybdänsäure dienen kann. Von dem Wunsche getrieben, ein ganz sauerstofffreies Molybdän zu erhalten, benutzte ich seine Methode. Zu diesem Zwecke wurde eine durch Zusatz eines groſsen Überschusses von Schwefelammonium zu Ammoniummolybdat erhaltene Lösung von Sulfomolybdat durch Salzsäure zersetzt. Der so gewonnene Niederschlag von Molybdänpolysulfid und Schwefel wurde mit gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser gewaschen und in einem Schwefelwasserstoffstrom, der durch eine gesättigte Natriumsulfidlösung gegangen und so gereinigt[2] worden war, bei 100° getrocknet.

Ich arbeitete mit ungefähr 15 g trockenem Polysulfid. Diese führte ich in das Porzellanrohr des Wasserstoffapparates (Fig. 1) ein, indem ich mit allen Vorsichtsmaſsregeln arbeitete, die ich bei der Reduktion des Molybdäntrioxyds angewandt hatte. Ich unterhielt den Wasserstoffstrom durch 24 Stunden, bei der höchsten Temperatur, die der Ofen leistete. Es entwickelt sich stetig Schwefelwasserstoff, selbst wenn man glauben sollte, daſs die Reduktion vollendet ist. Es ist nicht anders zu erwarten, denn an gewissen Stellen des Rohres muſs sich ein Zustand bilden, der durch das Schema: $H_2S \rightleftarrows S + H_2$ ausgedrückt wird.

Da ich, nach 24 Stunden, erwarten konnte, daſs die Reduktion vollständig war, lieſs ich den Apparat erkalten. Aber ich fand, daſs das Molybdän noch Schwefel enthielt. Ich fing deshalb in einem Wasserstoffstrom wiederum 24 Stunden zu erhitzen an und fand nach dieser Operation noch Spuren von Schwefel in dem Produkt.

---

[1] VON DER PFORDTEN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 17, 732.
[2] STAS, *Ges. Werke.* 1, 849.

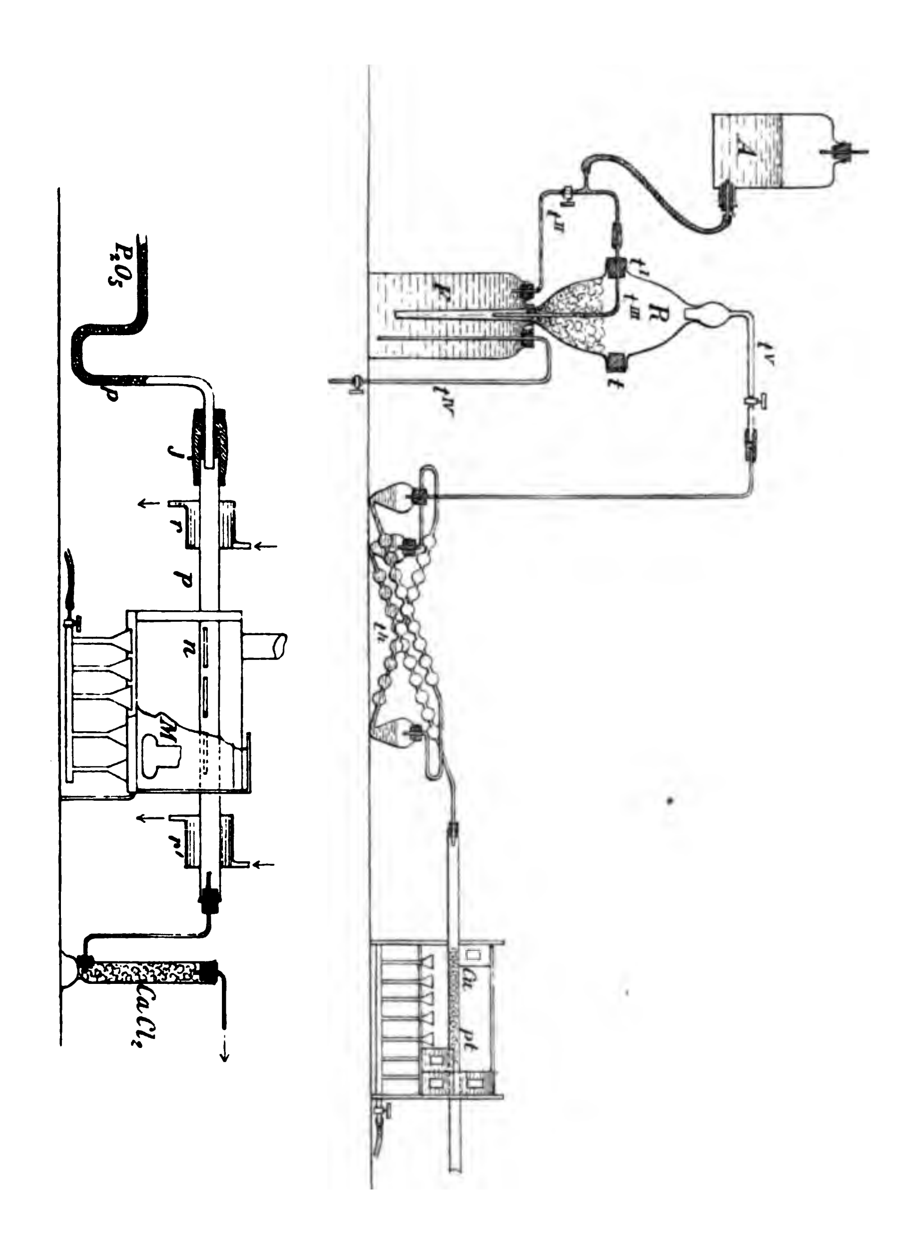


Fig. 1 (Wasserstoffapparat).

ARF, *T-Tv* Entwickelungsapparat.
th 3 THÖRNER'sche Apparate für die Lösungen von Kaliumpermanganat, Ätzkali und konz. Schwefelsäure.
Cu Kupfer, durch Kohlenoxyd reduz.
Pt Platinschwanne.

P_2O_5 Phosphorpentoxyd.
p Glasperlen.
j Paraffinverschlufs.
rr' Kühler. *P* Porzellanrohr.
M Mermetscher Ofen.
$CaCl_2$ Chlorcalciumturm.

Ich mufs glauben, dafs die Methode von VON DER PFORDTEN nur genügend ist, wenn es sich darum handelt, im Gang einer Analyse einige Centigramme Molybdänsulfid zu zersetzen.[1] Sie scheint mir nicht mehr die Eigenschaften einer Darstellungsmethode zu besitzen.

Das Molybdän von STERNBERG und DEUTSCH.

Man findet im Handel ein Metall, das unter dem Namen: „Molybdän von STERNBERG und DEUTSCH" käuflich ist. Dieses Molybdän wird durch Reduktion von Calciummolybdat durch Kohle erhalten. Es bildet ein sehr feines, tiefgraues Pulver.

Ich habe von diesem Produkt eine Bauschanalyse gemacht.

Ich nahm 10.166 g Substanz. Nach mehrstündigem Verweilen im Trockenkasten bei 105° ergab sich ein Gewichtsverlust von 0.063 g, der wahrscheinlich einem Weggang von Feuchtigkeit zuzuschreiben ist. Aber nach 24 stündigem Erhitzen fand ich eine Gewichtszunahme von 0.02 g und nach 28 Stunden betrug sie 0.105 g. Diese Gewichtszunahme rührt sicherlich von der Oxydation des Molybdäns oder niedriger Oxyde her, die dieses Produkt enthalten kann. Es war von vornherein anzunehmen, dafs dieses Molybdän Kohle enthielt. Zur Bestimmung ihrer Menge verfuhr ich wie bei einer organischen Analyse. Ich fand 8 % Kohlenstoff in einer Portion, die bei 100_0 getrocknet war.

Das Molybdän von MOISSAN.

MOISSAN hat reines geschmolzenes Molybdän erhalten,[2] indem er das Gemenge von Molybdänoxyd und Kohle der Hitze eines

---

[1] Es folgt übrigens aus den vom Autor selbst gegebenen Daten, dafs die Reduktion auch bei Anwendung kleiner Quantitäten Sulfid nicht vollständig ist.

	Angewandte Substanz (natürliches Bisulfid):	Dauer der Reduktion:
I.	0.1488 g	40 Min.
II.	0.2932 g	1½ Stdn.
III.	0.3973 g	3 Stdn.

	Gefundene Menge Schwefel:	Berechnete Menge:
I.	32.3 %	40 %
II.	36.1 %	40 %
III.	39.5 %	40 %

[2] H. MOISSAN, *Compt. rend.* 120, 1320.

durch einen Strom von 800 Amp. und 60 Volt erzeugten Flammenbogens 6 Minuten lang aussetzte.

Wenn man annimmt, dafs das Molybdän nicht noch Spuren niedrigerer Oxyde einschliefst — was noch zu beweisen ist —, folgt aus vier von Moissan ausgeführten Analysen, dafs sein reines geschmolzenes Molybdän 0.08—0.28 $^0/_0$ Verunreinigungen enthält.

Es existiert also bis jetzt keine Darstellungsmethode für chemisch reines Molybdän. Es ist mir gelungen, diese Lücke zu füllen, durch eine bis jetzt nicht beschriebene Methode, die den Gegenstand einer besonderen Untersuchung bilden wird.

Das Prinzip dieser Methode ist niedergelegt in einem verschlossenen Kouvert, das ich die Ehre hatte der Kgl. Belgischen Akademie der Wissenschaften anzuvertrauen.

Im Laufe dieser Untersuchungen bin ich dazu geführt worden, die Einwirkung verschiedener Gase, wie Wasserstoff, Stickstoff und Kohlendioxyd auf erhitztes Molybdän zu studieren. Die Resultate dieser Untersuchungen bilden den Gegenstand der folgenden Abhandlung.

Einwirkung einiger Gase auf erhitztes Molybdän.

Von

A. Vandenberghe.

Mit 2 Figuren im Text.

I. Einwirkung des Wasserstoffes.

Ich habe schon in der vorhergehenden Mitteilung[1] bewiesen, dafs das durch Reduktion von Molybdäntrioxyd dargestellte Molybdän keinen Wasserstoff durch Adsorption festhält. Aber das so dargestellte Molybdän ist sehr kompakt, während hingegen dasjenige, welches ich mit meiner neuen Methode erhalte, fein verteilt und bei einer viel niedrigeren Temperatur dargestellt ist, als die beträgt, welche die Methode von Berzelius verlangt. Es war also interessant, diese Untersuchung mit dem neuen Molybdän wieder aufzunehmen.

Der Wasserstoffapparat ist mit dem identisch, den ich zur Darstellung des Molybdäns durch Reduktion von Molybdäntrioxyd benutzt habe.[2] Ich arbeitete mit 2.8368 g reinem Molybdän, das sich in einem Platinschiffchen im Innern des Porzellanrohres befand. Das Platinschiffchen wird gegen jede Einwirkung des Porzellans durch ein Platinblech geschützt. Ich habe mich von der vollständigen Abwesenheit von Sauerstoff in dem angewandten Wasserstoff durch den Phosphorkugeln enthaltenden Orsat'schen Apparat überzeugt. Das Molybdän wurde 2 Stunden lang auf die höchste Temperatur des Ofens erhitzt. Nach der Abkühlung des Apparats wird das Molybdän in einen Exsiccator gebracht, indem ich dreimal das Vakuum erneuere. Eine zweite Wägung des Molybdäns zeigte mir, dafs letzteres sein Gewicht nicht geändert hatte.

Ich durfte also glauben, dafs das Molybdän keinen Wasserstoff aufgenommen hatte, weder durch chemische Verbindung noch durch Adsorption. Aber war die Menge des aufgenommenen Wasserstoffes nicht so gering, dafs sie einer Bestimmung durch die Waage entging? Um diesen Einwand zu beseitigen, verbrannte ich die nämliche Probe Molybdän in einem Apparat, der die quantitative Be-

[1] Über die Darstellung von reinem Molybdän. *Diese Zeitschr.* **11**, 385.
[2] Ebenda S. 394.

stimmung des Wassers gestattete, das sich bilden würde, wenn das Molybdän Wasserstoff enthielte. Dieser neue Versuch gab dasselbe Resultat wie der erste.

Ich gebe hier die Beschreibung des Apparates und die Arbeitsmethode bei dieser Verbrennung.

Das Molybdän enthaltende Schiffchen steht in einem 1 m langen Rohre von böhmischem Glas. Vor und hinter dem Schiffchen befindet sich eine Schicht Kupferoxyd. Vor diesem Verbrennungsrohre ist ein Trockenapparat mit Schwefelsäure eingeschaltet und hinter jenem ein WINKLER'scher Apparat für die Bestimmung des aus der Verbrennung stammenden Wassers. Das Rohr aus böhmischem Glas hat einen Stopfen an einem Ende, das andere ist ausgezogen und direkt mit dem WINKLER'schen Apparat verbunden. Dem letzteren folgt ein Rohr mit Schwefelsäure, um jedes Eindringen von Feuchtigkeit zu verhindern.

Nachdem die von dem Schiffchen am weitesten entfernten Teile des Kupferoxyds zur Rotglut gebracht waren, erhitzte ich das Molybdän zuerst langsam im Luftstrom bis zur Farbenänderung. Die Verbrennung des Molybdäns wurde im Sauerstoffstrom vollendet. Durch diese Arbeitsweise vermied ich eine zu starke Sublimation des Molybdäntrioxyds. Um jedes Mitreifsen des letzteren zu verhüten, hatte ich einen Wattestopfen in den ausgezogenen Teil des Verbrennungsrohres gesteckt.

Die Verbrennung dauerte 1 Stunde.

Der WINKLER'sche Apparat, der vor und nach dem Versuch gewogen wurde, hatte durchaus keine Gewichtsveränderung erfahren.

Ich glaube also aus dem Resultat dieser beiden Versuche schliefsen zu dürfen, dafs der Wasserstoff ohne Einwirkung auf das Molybdän ist, selbst bei hoher Temperatur, und dafs Molybdän dieses Gas nicht durch Adsorption festhält.

II. Einwirkung des Stickstoffes auf Molybdän.

Als ich die Einwirkung von Stickstoff auf Molybdän studieren wollte, stiefs ich auf gewisse Schwierigkeiten bei der Bereitung sauerstofffreien Stickstoffes, um so mehr, als ich grofse Mengen darstellen mufste.

Ich hatte mich zuerst bei der von BERTHELOT[1] beschriebenen Bereitungsmethode aufgehalten: Mit Ammoniak gesättigte Luft ging

---

[1] BERTHELOT, *Bull. Soc. Chim.* [3] 2, 643.

durch ein rotglühendes Rohr, das durch Kohlenoxyd reduziertes Kupfer enthielt. Das Gas ging dann nach einander durch verdünnte Kalilauge und verdünnte Schwefelsäure, dann über festes Ätzkali und mit Schwefelsäure getränkten Bimsstein. Hierauft trat es durch zwei WOULFF'sche Flaschen, die eine Lösung von Chromochlorid enthielten, behufs Zurückhaltung der letzten Spuren Sauerstoff und schliefslich über festes Ätzkali und Phosphorpentoxyd. Es war mir nicht möglich, nach dieser Methode Stickstoff zu erhalten, der nicht den Geruch von nitrosen Dämpfen besafs.

Ich liefs dann durch den nämlichen Apparat ammoniakgesättigten Stickstoff gehen, der durch Erhitzen eines Gemenges von Ammoniumsulfat und Natriumnitrit dargestellt war, aber ohne besseren Erfolg.

Folgende Methode hat mir ein absolut reines Produkt geliefert. (Fig. 2.)

Der aus dem oben genannten Gemenge dargestellte Stickstoff tritt direkt in das Kupferrohr, welches das reduzierte Kupfer enthält, das nach einander reduziertes Kupfer, Kupferoxyd und frisch geschmolzenes Ätzkali enthält. Das Gas wird dann durch Phosphorpentoxyd getrocknet, bevor es in das Porzellanrohr tritt.

Der so dargestellte Stickstoff war absolut geruchfrei und der ORSAT'sche Apparat zeigte, dafs er gänzlich frei war von Sauerstoff.

Nachdem ich das Molybdän, ungefähr 2 g, in einem Platinschiffchen, in das Innere des Porzellanrohres gebracht hatte, arbeitete ich genau wie bei der Einwirkung des Wasserstoffes auf dieses Metall. (Vergl. die vorstehende Untersuchung.)

Nachdem das Molybdän bei hoher Temperatur der Einwirkung des Stickstoffes ausgesetzt worden war, hatte es weder Aussehen noch Gewicht geändert.

Ein Teil dieses Molybdäns auf den Boden eines Reagenzglases gebracht und mit Wasser übergossen, gab nicht die charakteristische Reaktion der Nitride: es zeigte keine Gasentwickelung, auch nicht in der Wärme. Der Erfolg blieb derselbe nach Hinzufügung einiger Tropfen Salzsäure.

Ich schlofs also hier in gleicherweise, dafs Stickstoff ohne Einwirkung auf Molybdän ist.

Die Entscheidung dieses Punktes war wichtig, da sich zahlreiche Metalle und Metalloïde bei Rotglut energisch mit Stickstoff verbinden.

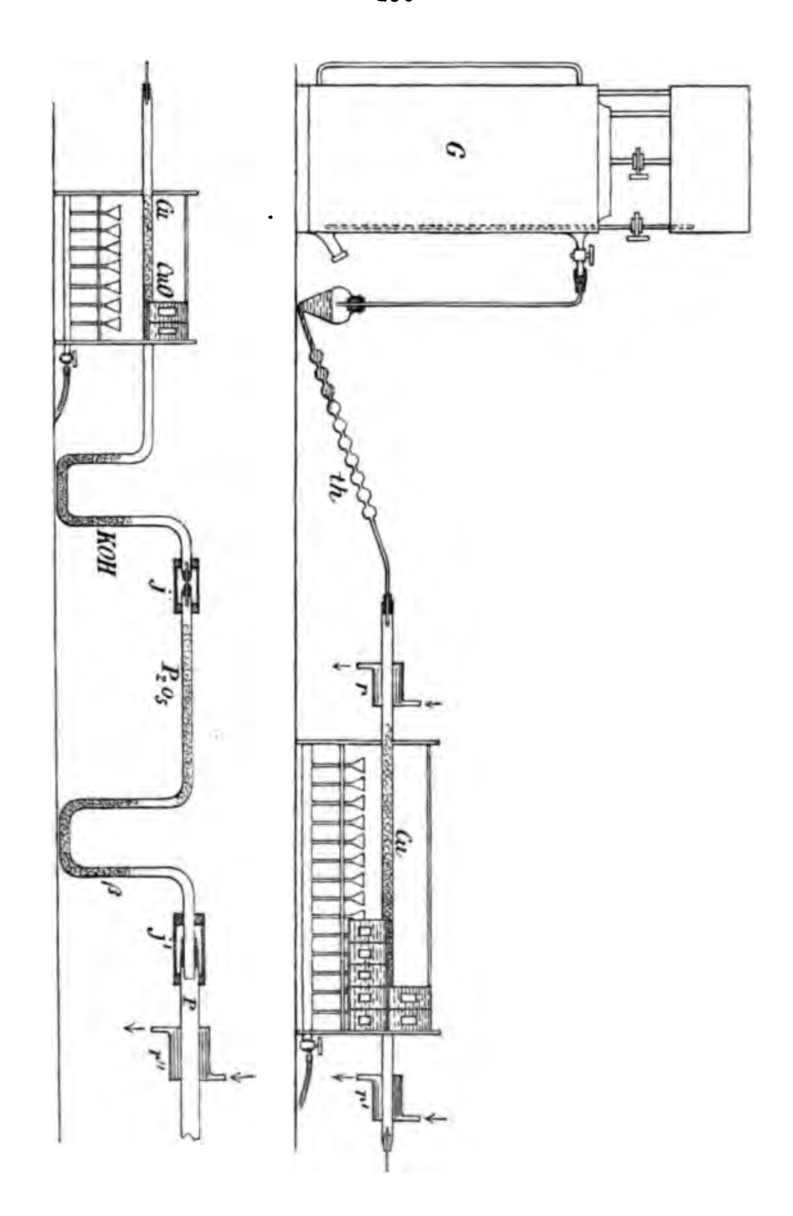


Fig. 2 (Stickstoffapparat).

Gr Gasometer für Stickstoff.
th Thörner'scher Apparat für konz. Schwefelsäure.
Cu Kupferrohr, mit durch Kohlenoxyd reduziertem Kupfer gefüllt.
rr' r'' Kühler.
CuCuR Kupfer und Kupferoxyd.
KOH Geschmolzener Ätzkali.
j j' Paraffinverschlüsse.
P_2O_5 Phosphorpentoxyd.
p Glasperlen.

Der Apparat schliefst wie in Fig. 1 mit *PMCaCl*$_2$.

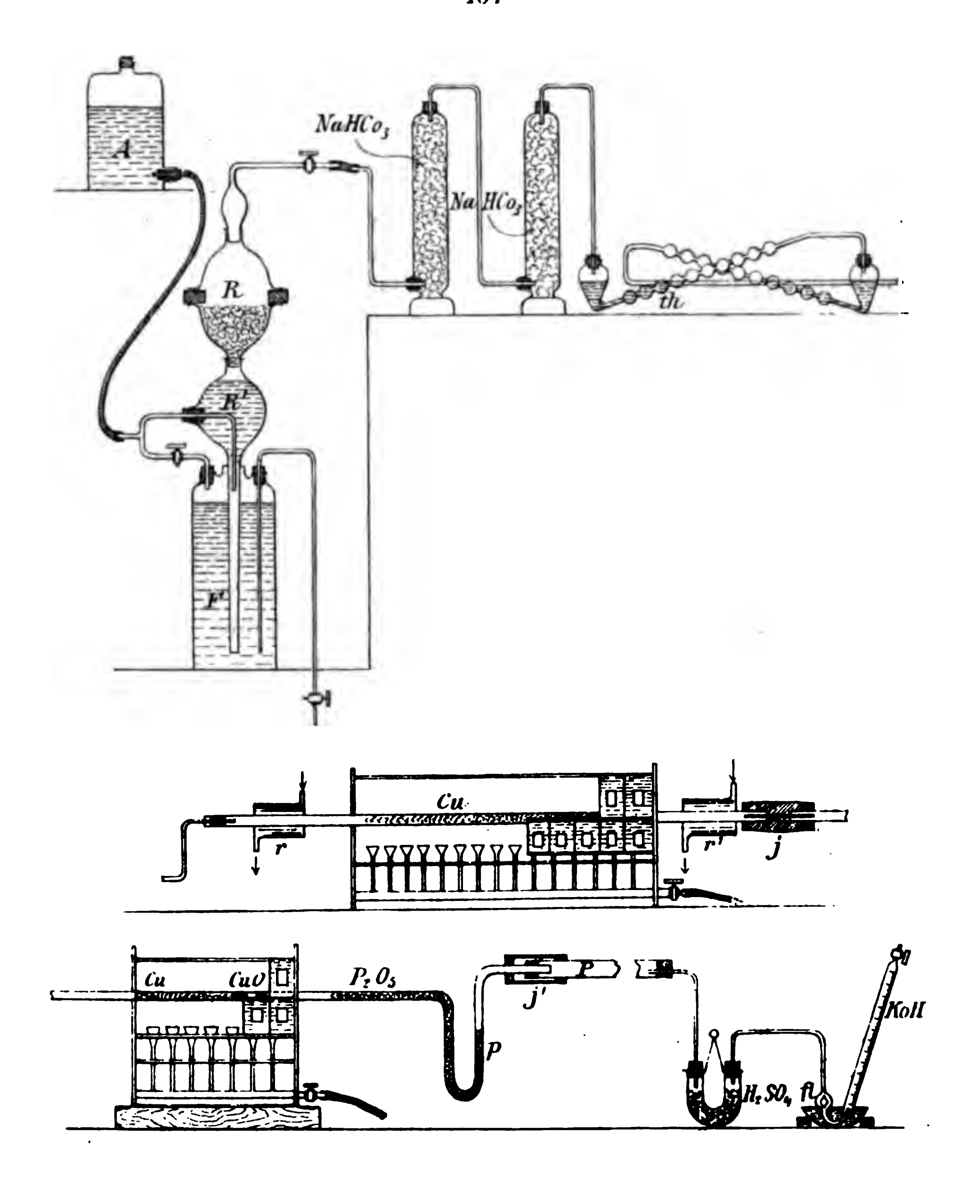


Fig. 3 (Kohlensäureapparat).

AFRR' Entwickelungsapparat.
$NaHCO_3$ Türme mit Natriumbikarbonat.
th 2 THÖRNER'sche Apparate mit konz. Schwefelsäure.

Cu Kupferrohr, durch Kohlenoxyd reduziertes Kupfer enthaltend.
fl Schwimmer, um die Absorption zu verhindern.

Die übrigen Buchstaben haben dieselbe Bedeutung wie in den Fig. 1 und 2.

III. Einwirkung des Kohlendioxyds auf Molybdän.
(Fig. 3.)

Der Apparat, dessen ich mich für diese Arbeit bediente, sieht dem sehr ähnlich, den ich für die Reduktion der Molybdänsäure benutzte. Ich enthebe mich infolgedessen einer Beschreibung.

Die Erklärung unterhalb der Zeichnung des Apparates wird genügen, um die Details verständlich zu machen.

Das Kohlensäuregas wurde bereitet durch Einwirkung von reiner Salzsäure, die mit demselben Volum Wasser verdünnt war, auf vorher mit verdünnter Salzsäure gewaschenen Marmor.

Um alle Luft aus dem Apparat zu vertreiben, ging die Kohlensäureentwickelung vorerst einen Tag lang. Der ORSAT'sche Apparat zeigte eine vollständige Abwesenheit von Sauerstoff in der Kohlensäure. Trotzdem war es unmöglich, eine gänzliche Absorption des letzteren Gases durch Kalilauge zu erzielen. Nach einer Stunde bildete sich noch 1 ccm unabsorbiertes Gas. Eine Analyse hat mir gezeigt, daſs es Stickstoff war. Dieser rührte wahrscheinlich aus der Luft, die sich in der Salzsäure unvermeidlich vorfindet.

Das 3 g Molybdän enthaltende Porzellanrohr wurde auf 700° C. erhitzt, und es bildete sich sofort eine beträchtliche Menge durch Kalilauge nicht absorbierten Gases.

Dieses Gas zeigte alle Eigenschaften des Kohlenoxyds. Es brannte mit schön blauer Flamme und löste sich leicht in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung. Die Entbindung von Kohlenoxyd hat selbst nach 8 Tagen nicht aufgehört; nach 1 Stunde bildete sich noch 1 ccm dieses Gases.

Zu verschiedenen Malen öffnete ich den Apparat, um das Aussehen des Molybdäns zu verfolgen. Nach wenigen Stunden zeigte es braune Flecken. Diese dehnten sich nach und nach über die ganze Masse aus.

Ich glaube aus diesen Beobachtungen schlieſsen zu können, daſs die Kohlensäure nicht nur durch das Molybdän reduziert wird, sondern auch durch die niedrigen Oxyde dieses Metalles.

Ich werde nächstens die Einwirkung des Kohlenoxyds auf die verschiedenen Oxyde des Molybdäns studieren.

Zum Schlusse war es interessant, festzustellen, daſs das Molybdän durch Kohlendioxyd unter Bildung von Kohlenoxyd oxydiert wird, da gewisse Autoren, namentlich MUTHMANN,[1] gefunden haben,

[1] MUTHMANN, *Lieb. Ann.* 238, 123.

dafs Kohlenoxyd Molybdänsäureanhydrid reduziert, nicht nur zu niederen Oxyden, sondern auch, je nachdem man stärker erhitzt, zu metallischem Molybdän.

Man findet also hier eine zusammengesetzte, reversible Reaktion, deren Endzustände durch das System

$$MoO_3 + CO \rightleftarrows CO_2 + Mo$$

dargestellt werden, und deren Gleichgewicht durch die Masse des Kohlenoxyds oder des Kohlendioxyds bedingt wird.

Diese Untersuchungen werden noch fortgesetzt und auf Schwefelwasserstoff und Wasserdampf ausgedehnt.

Indem ich die in diesen beiden Mitteilungen niedergelegte Arbeit beschliefse, sei es mir gestattet, Herrn Prof. SWARTS meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen. Er hat meine Arbeit geleitet und ist mir stets mit seinen trefflichen Ratschlägen zur Seite gestanden. Möge er gütigst den Ausdruck meiner lebhaftesten Dankbarkeit empfangen.

Gand, Laboratoire de chimie générale, Juli 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. September 1895.

Chemisches Gleichgewicht in ammoniakalischen Magnesiumsalzlösungen.

Von

J. M. Lovén.

Fügt man zu einer Lösung eines Magnesiumsalzes Ammoniak, so entsteht, wenn die Lösung neutral und frei von Ammoniumsalz war, ein aus Magnesiahydrat bestehender Niederschlag, aber die Fällung ist auch bei grofsem Überschufs von Ammoniak nicht vollständig. War die Lösung von Anfang an sauer oder enthielt sie Ammoniumsalz, so kann die Fällung völlig ausbleiben.

Diese jedem Chemiker wohlbekannten Verhältnisse hat man bisher wohl allgemein durch die Annahme erklären wollen, dafs die Magnesiumsalze sich mit den Ammoniumsalzen zu Doppelsalzen vereinigen, welche von Ammoniak nicht zersetzt werden. Veranlassung zu dieser Annahme scheint die Existenz krystallisierbarer Doppelverbindungen des Chlorids und des Sulfats mit den entsprechenden Ammoniumsalzen gegeben zu haben.

Obige Anschauung findet sich heute noch in den Lehr- und Handbüchern der allgemeinen und analytischen Chemie. Trotzdem zeigt sie sich bei näherer Betrachtung als nicht befriedigend.

Zunächst sei darauf hingewiesen, dafs eine „Erklärung“ wie die obige eine zweifache Willkürlichkeit in sich trägt. Einmal wird angenommen, dafs in den gemischten Lösungen die Magnesiumsalze mit den Ammoniumsalzen irgendwie verbunden sind, und zwar nicht blofs diejenigen Magnesiumsalze, von denen Ammoniumdoppelsalze in fester Form wirklich bekannt sind, sondern auch diejenigen, von denen feste Doppelsalze bis jetzt fehlen. Und dann wird diesen hypotetischen Verbindungen die Eigenschaft gegen Ammoniak beständig zu sein beigelegt. Aufserdem steht die erörterte Anschauung mit der heutigen über den Zustand der Salze in wässeriger Lösung in direktem Widerspruch. Es ist nunmehr bekannt, dafs

die eigentlichen Doppelsalze in Lösung als solche kaum existieren, und überdies sind auch die einfachen Salze, in welche sie primär gespalten werden können, meist in erheblichem Maſse in ihren Ionen dissoziiert. In erheblichem Maſse sind nur die sogenannten komplexen Salze oder vielmehr ihre Ionen in Lösung existenzfähig.

Das Kaliummagnesiumchlorid ist nun, wie aus der technisch wichtigen Zerlegung des Carnallits durch fraktionierte Krystallisation zur Genüge hervorgeht, ein gewöhnliches Doppelsalz, das in Lösung gespalten ist. Es wäre nun gar nicht einzusehen, warum das analog zusammengesetzte Ammoniummagnesiumchlorid sich anders verhalten sollte. Wäre andererseits das Ammoniummagnesiumchlorid ein komplexes Salz, so wäre es gemäſs der Theorie der elektrolytischen Dissoziation in den Ionen H_4N und $MgCl_3$ zum groſsen Teil gespalten, und es wäre gänzlich unverständlich, warum nicht die Magnesiumchlorionen neben Kaliumionen ebensowohl wie neben Ammoniumionen existenzfähig sind.

Die Unzulänglichkeit der eben erörterten Ansicht scheint auch schon von anderer Seite empfunden worden zu sein. In seinem unlängst erschienenen Werke[1] hat nämlich Ostwald die Ansicht ausgesprochen, daſs in den ammoniakalischen Magnesiumsalzlösungen die Magnesiumionen mit Ammoniak zu komplexen Ionen verbunden sind, somit die Magnesiumsalze sich gegen Ammoniak wie z. B. die Zink- oder Kupfersalze verhalten.

Indessen verhalten sich die Magnesiumsalze gegen Ammoniak von den Salzen der genannten Schwermetalle bestimmt und charakteristisch verschieden. Während nämlich letztere auch ohne Zusatz von Ammoniumsalz mit Ammoniak klare Lösungen geben können, ist dies mit den Magnesiumsalzen nicht der Fall. Diese geben nämlich mit Ammoniak einen aus Magnesiahydrat bestehenden Niederschlag, dessen Menge durch vermehrten Zusatz von Ammoniak zunimmt. Auch in Lösungen, die beträchtliche Mengen Ammoniumsalz enthalten und die bei Zusatz von wenig Ammoniak klar bleiben, kann häufig durch genügenden Ammoniakzusatz ein Niederschlag erzeugt werden. Da das Ammoniak ein Dissoziationsprodukt der Ammoniakmagnesiumionen wäre, so sollte durch vermehrten Zusatz von Ammoniak die Dissoziation der letzteren zurückgehen,

[1] *Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie.*

also eine gröfsere Menge Magnesium in der Lösung bleiben können, während thatsächlich das Gegenteil stattfindet.

Übrigens wäre die Annahme derartiger mit den Metallammoniakverbindungen analoger Magnesiumverbindungen in den fraglichen Lösungen ebenso hypothetisch wie die der Ammoniumdoppelsalze. Denn abgesehen von einer nur auf trockenem Wege dargestellten Verbindung von Chlormagnesium mit Ammoniak sind solche Körper gar nicht bekannt und jedenfalls nicht aus den ammoniakalischen Magnesiumlösungen dargestellt worden.

Nachstehend glaube ich zeigen zu können, dafs sich das Verhalten der Magnesiumsalze gegen Ammoniak nicht nur qualitativ sondern auch quantitativ als Folgerung der modernen Lösungstheorie ableiten läfst.

Experimentelles Material.

Einen klaren Einblick in den Zustand einer ammoniakalischen Lösung eines Magnesiumsalzes ist offenbar nur durch sorgfältige Berücksichtigung der Thatsachen zu erhoffen, und zwar nicht blofs, wie es bisher gewöhnlich geschehen zu sein scheint, hinsichtlich ihrer qualitativen Seite, sondern auch und vor allem was die in der Lösung befindlichen Stoffmengen betrifft. Da mir keine diesbezüglichen Bestimmungen zugänglich waren, habe ich zunächst selbst das nötige Zahlenmaterial beschaffen müssen.

Zu diesem Zwecke wurden Lösungen wechselnder Mengen Magnesiumsalze und Ammoniak vermischt und in gut verschlossenen Flaschen einige Tage unter zeitweiligem Umschütteln stehen gelassen. Es entstand ein flockiger, sich ziemlich langsam absetzender Niederschlag, von dem die Lösung durch Filtrieren getrennt und nachher analysiert wurde. Um die der leider nicht zu vermeidenden Filtration anhaftenden Fehlerquellen durch Verdunstung von Ammoniak sowie Adsorption möglichst einzuschränken, wurde diese Operation möglichst schnell und ununterbrochen vorgenommen, und die ersten 5 bis 10 ccm fortgeschüttet.

Der Magnesiumgehalt wurde in einem abgemessenen Volum des Filtrats bestimmt, und zwar in den Nitrat- und Acetatlösungen durch Eindampfen in einer Platinschale und nachheriges Glühen bis zum Verbleiben reiner Magnesia, die gewogen wurde. Mit den Chloridlösungen wurde ebenso verfahren, nachdem durch Abrauchen

mit Salpetersäure in einer Porzellanschale das Chlor entfernt worden war. In den Sulfat- und Sulfocyanatlösungen wurde der Magnesiumgehalt in Form des Sulfats bestimmt, in jenem Falle einfach durch Eindampfen und Glühen, in diesem durch successives Abrauchen mit Salpetersäure und Schwefelsäure sowie nachfolgendes Glühen.

In einem anderen Teil des Filtrats wurde das freie Ammoniak durch Titrieren, unter Anwendung von o-Nitrophenol als Indikator bestimmt. Die Menge des in der Lösung befindlichen Ammoniumsalzes ergab sich aus der Differenz zwischen der von vorn herein hinzugefügten und der frei gebliebenen Ammoniakmenge.

Im Falle des Acetats liefs sich jedoch das Ammoniak nicht mit genügender Schärfe titrieren. Seine Menge wurde deshalb dadurch berechnet, dafs man von vorn herein genau bekannte Mengen neutralem Magnesiumacetats mit dem Ammoniak vermischte. Aus der Differenz zwischen der hinzugefügten und der schliefslich in Lösung verbliebenen Magnesiamenge berechnet sich offenbar die Menge des entstandenen Ammoniumacetats, also des gebundenen Ammoniaks, durch deren Abziehen von der hinzugefügten Ammoniakmenge sich die frei gebliebene ergiebt.

In der folgenden Tabelle seien die Konzentrationen in Grammmolekulargewichten pro Liter der Magnesiumsalze, Ammoniumsalze und des Ammoniaks, die sich in den mit Magnesiahydrat in Gleichgewicht stehenden Lösungen finden, mitgeteilt. Die Kolumne der Magnesiumsalzkonzentrationen ist einfach mit Mg bezeichnet, ebenso die der Ammoniumsalzkonzentrationen mit H_4N. Die Bedeutung der Zahlen der vierten Kolumne soll weiter unten erörtert werden.

Magnesiumnitrat.

Mg	H_3N	H_4N	$C \times 10^4$
0.0811	0.0181	0.00736	[4.02]
0.0693	0.0167	0.0088	3.21
0.0427	0.03736	0.01354	3.50
0.0421	0.0357	0.0152	3.16
0.0383	0.0194	0.00604	3.85
0.0224	0.04125	0.00965	3.78
0.0167	0.0626	0.01376	3.58
0.0159	0.0610	0.0154	3.21

Magnesiumchlorid.

Mg	H_3N	H_4N	$C \times 10^4$
0.03762	0.0189	0.00655	3.46
0.03746	0.0193	0.00615	3.65
0.02336	0.0414	0.0095	3.89
0.0219	0.0394	0.0115	3.26
0.01865	0.2209	0.0479	3.74
0.00849	0.0662	0.0101	3.64
0.008415	0.0658	0.0105	3.52

Magnesiumsulfocyanat.

Mg	H_3N	H_4N	$C \times 10^4$
0.0281	0.02027	0.0059	3.53
0.0162	0.04123	0.01111	3.09
0.00594	0.06713	0.01138	3.01
0.00409	0.07375	0.01001	3.01
0.00305	0.07850	0.00873	3.19

Magnesiumacetat.

Mg	H_3N	H_4N	$C \times 10^4$
0.04498	0.02087	0.0053	[4.52]
0.0246	0.04158	0.01076	3.65
0.00901	0.06655	0.01196	3.33
0.00495	0.07716	0.01009	3.37

Magnesiumsulfat.

Mg	H_3N	H_4N	$C \times 10^4$
0.2352	0.0325	0.0198	[4.38]
0.1084	0.0499	0.0286	3.52
0.0802	0.0546	0.02915	3.34
0.0699	0.0612	0.02602	3.71
0.0203	0.0421	0.01022	3.57
0.0064	0.0747	0.00905	3.86

Was die Versuchstemperatur betrifft, so sind die auf Magnesiumchlorid und Magnesiumnitrat bezüglichen Bestimmungen bei 10° ausgeführt worden, während die übrigen für eine Temperatur von 16—17° gelten.

Schlufsfolgerungen aus den Versuchsergebnissen.

Die Zahlen der obigen Tabelle dürften zur Genüge die Unhaltbarkeit der Doppelsalztheorie darlegen. Denn einen anderen Sinn kann sie wohl schwerlich haben, als dafs jedes Magnesiumsalz sich mit einem entsprechenden Ammoniumsalz zu einem Doppelsalze mit ganz bestimmter Zusammensetzung verbindet, welches von Ammoniak nicht angegriffen werden soll. Beim succesiven Zusatz von Ammoniak zu einer Anfangs von Ammoniumsalz freien Lösung eines Magnesiumsalzes, sollte demnach das hinzugefügte Ammoniak zunächst vollständig verbraucht werden, bis das entstandene Ammoniumsalz genügte, das in Lösung rückständige Magnesiumsalz zu binden, nachher aber sollte das weiterhin zugesetzte Ammoniak keine ersichtliche Wirkung mehr hervorbringen.

Allein keine dieser Folgerungen der älteren Anschauung trifft zu. Denn sämmtliche untersuchten Lösungen enthielten beträchtliche Mengen freies Ammoniak, die sogar das mehrfache von den in Ammoniumsalz übergegangenen betrugen, ohne dafs von irgend einem konstanten Verhältnis zwischen den in Lösung sich befindenden Mengen Ammonium- und Magnesiumsalz die Rede sein kann. Dies Verhältnis kann, wie aus der Tabelle ersichtlich ist, innerhalb weiter Grenzen wechseln. Beim Magnesiumchlorid z. B. habe ich von 6.09 bis 0.390 Moleküle $MgCl_2$ auf 1 Molekül H_4NCl gefunden, während das zugleich vorhandene freie Ammoniak respektive 3.14 und 4.61 Moleküle betrug. Und doch sind diese Zahlen noch keine Grenzwerte für das Verhältnis zwischen den Mengen Ammoniumsalz und Magnesiumsalz, die in Lösung neben Ammoniak existieren können. Ich habe mich durch qualitative Versuche davon überzeugt, dafs dies Verhältnis noch viel mehr variieren kann, indessen auf quantitative Bestimmungen an solchen Lösungen, worin die Konzentration irgend eines Bestandteils zu grofs würde, verzichtet, da in diesen Fällen keine so einfachen Verhältnisse wie in den verdünnteren Lösungen zu erwarten wären.

In der eben erörterten Beziehung besteht auch kein prinzipieller Unterschied zwischen den verschiedenen untersuchten Magnesiumsalzen, indem das Nitrat, das Acetat und das Sulfocyanat, von

denen keine Doppelsalze bekannt sind, sich nicht anders als das Chlorid und das Sulfat verhalten.

Vergegenwärtigen wir uns jetzt den Vorgang zwischen einem Magnesiumsalz und Ammoniak im Sinne der Theorie der elektrolytischen Dissoziation. Gemäfs dieser Theorie sind die Ammoniumsalze sowie die Magnesiumsalze in ihren wässerigen Lösungen zum grofsen Teil, in sehr verdünnten Lösungen sogar gröfstenteils in die freien Ionen dissoziiert, wogegen das Ammoniak nur schwach in Ammonium und Hydroxyl dissoziiert ist. Gemäfs dem Massenwirkungsgesetze wird die Dissoziation durch Hinzufügung eines der Dissoziationsprodukte vermindert. Durch Hinzusetzung eines Ammoniumsalzes, also Vermehrung der Konzentration der Ammoniumionen, wird also die Dissoziation des Ammoniaks zurückgehen, somit die Konzentration der Hydroxylionen vermindert werden.

Schon bei einem mäfsigen Zusatz kann diese Verminderung so weit gehen, dafs die dissoziierte Ammoniakmenge neben der undissoziierten praktisch vernachlässigt werden kann.

Da das Magnesiahydrat eine starke Basis und aufserdem äufserst schwer löslich ist, wird man es auch in seiner gesättigten wässerigen Lösung praktisch als völlig dissoziiert in Magnesium und Hydroxyl annehmen können.

Beim Zusatz von Ammoniak zu einer Magnesiumsalzlösung wird es offenbar von den Konzentrationen der Magnesium- und Hydroxylionen in der zunächst entstehenden Mischung abhängen, ob sie sich miteinander in dem Mafse zu Magnesiahydrat verbinden, dafs ein Niederschlag entsteht. Bei einer gewissen Konzentration der Magnesiumionen mufs die der Hydroxylionen einen gewissen Betrag erreichen, damit sich Magnesia abscheidet. Die Konzentration der Hydroxylionen ist aber unter sonst gleichen Verhältnissen um so geringer, je mehr Ammoniumionen zugegen sind. Es ist also möglich, durch Zusatz von Ammoniumsalz die Dissoziation des Ammoniaks derart zu vermindern, dafs die Menge der freien Hydroxylionen nicht mehr genügt, um sich mit den Magnesiumionen zu fällbarem Magnesiahydrat zu verbinden.

Der mathematischen Behandlung der eben erörterten Verhältnisse stellt sich die Schwierigkeit entgegen, dafs die Berechnung des Dissoziationsgrades eines Neutralsalzes noch nicht zuverlässig ausführbar ist. Da ich zu meinen Bestimmungen ziemlich verdünnte Lösungen angewandt habe, dürfte es wenigstens als eine erste Annäherung zulässig sein, die Ammoniumsalze und Magnesiumsalze als

völlig dissoziiert anzunehmen, so dafs die Ionenkonzentration des Ammoniums und des Magnesiums einfach gleich den Konzentrationen des Ammoniumsalzes und des Magnesiumsalzes gesetzt werden. Ebenso nehmen wir an, dafs die dissoziierte Ammoniakmenge neben der undissoziierten vernachlässigt werden kann. Der hierdurch begangene Fehler dürfte den unvermeidlichen Bestimmungsfehler kaum übersteigen. Bei der Vernachlässigung der undissoziierten Salzmengen wird dies nicht der Fall sein, doch werden sich die beim Ammoniumsalz und beim Magnesiumsalz begangenen Fehler in der Schlufsgleichung zum Teil aufheben. Bilden wir also jetzt die GULDBERG-WAAGE'schen Gleichungen für das Gleichgewicht, indem wir die Konzentrationen der in Betracht kommenden Molekülgattungen einfach mit ihren chemischen Symbolen bezeichnen.

Für das Gleichgewicht des Ammoniaks gegen Ammonium und Hydroxyl gilt die Gleichung:

$$\mathrm{Am} \times \mathrm{OH} = k \times \mathrm{H_3N}, \tag{1}$$

wobei k die Dissoziationskonstante des Ammoniaks bezeichnet.

Für das Gleichgewicht des Magnesiahydrats gegen die Lösung haben wir:

$$\mathrm{Mg} \times (\mathrm{OH})^2 = K, \tag{2}$$

indem K eine von der Löslichkeit des Magnesiahydrats abhängige Konstante bedeutet. Bezeichnet C die Konzentration des Magnesiahydrats in einer gesättigten wässerigen Lösung, so ist darin die Konzentration der Magnesiumionen C und die der Hydroxylionen $2\,C$, da das Magnesiumion von zwei Hydroxylionen begleitet sein mufs, und wir vollständige Dissoziation voraussetzen. Es mufs nun für diese Lösung die Gleichung bestehen:

$$C \times (2C)^2 = K, \tag{3}$$

wobei K denselben Wert wie in Gleichung (2) haben mufs. Aus den Gleichungen (2) und (3) folgt zunächst:

$$\mathrm{Mg} \times (\mathrm{OH})^2 = 4C^3. \tag{4}$$

Durch Elimination der Konzentration des Hydroxyls zwischen den Gleichungen (1) und (4) und Auflösung in Bezug auf C erhalten wir schliefslich:

$$C = \sqrt[3]{\mathrm{Mg} \times \left(\frac{\mathrm{H_3N} \times k}{2 \times \mathrm{Am}}\right)^2} \tag{5}$$

Die Rechnung führt somit zu einer Beziehung zwischen den Konzentrationen der in Lösung befindlichen Substanzen und die Löslichkeit des Magnesiahydrats in reinem Wasser.

Die in der vierten Kolumne unter $C \times 10^4$ der obigen Tabelle aufgeführten Zahlen sind die aus den experimentell gefundenen betreffenden Substanzkonzentrationen berechneten Werte der Kubikwurzel muliplisiert mit 10^4. Als Wert für k ist die von BREDIG[1] gefundene Zahl 0.000023, die freilich für die Temperatur 25° gültig ist, angenommen. Die genannten Zahlen sollen also gemäfs ihrer Bedeutung eine Konstante darstellen. Dies ist auch unverkennbar der Fall, wenn auch die Schwankungen nicht unbeträchtlich scheinen können. An diesen dürften nicht allein Versuchsfehler im gewöhnlichen Sinne Schuld sein. Von erheblich gröfserem Einflufs glaube ich ist der Umstand, dafs die hydratische Magnesia ihren physikalischen Zustand mit der Zeit ändert, so dafs es schwer hält, die Lösungen in völlig konstantem Gleichgewicht mit dem Niederschlag zu bekommen.

Die rechnerische Vernachlässigung der undissoziierten Salzmengen wird dazu beitragen, dafs die Zahlen als Ausdrücke für die Löslichkeit der Magnesia durchschnittlich zu hoch sind. Sicher zu hoch sind die an den konzentriertesten Lösungen des Nitrats, des Acetats und des Sulfats erhaltenen Werte, die in der Tabelle eingeklammert sind.

Bemerkenswert scheint es mir, dafs die Zahlen von den Anionen wesentlich unabhängig sind, wie es auch die Theorie der elektrolytischen Dissoziation verlangt.

Von einigem Interesse scheint es die mehrerwähnten Zahlen mit dem direkt gefundenen Werte der Löslichkeit der Magnesia in Wasser zu vergleichen.

Nach FRESENIUS[2] löst sich ein Gewichtsteil Magnesia (als wasserfreies Oxyd gerechnet) in 55368 Teilen kaltem oder heifsem Wasser. In Grammolekülen pro Liter umgerechnet entspricht dies einer Löslichkeit von 4.47×10^{-4}. Nach FYFE[3] löst sich 1 Teil Magnesiahydrat in 55142 Teilen Wasser von 15° und 36000 Teilen kochendem Wasser. Danach wäre die Löslichkeit in Grammolekülen pro Liter bei 15° 3.11×10^{-4}, was, vielleicht zufällig, mit meinen Zahlen recht gut übereinstimmt.

Die Angabe von BINEAU,[4] dafs 1 Teil Magnesia in 100000 bis 200000 Teilen Wasser löslich ist, kann offenbar nur beanspruchen

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **13**, 289.

[2] *Ann. Chem.* **59**, 117.

[3] DAMMER, *Handb. d. anorg. Chemie* (II) **2**, 416.

[4] GRAHAM-OTTO, *Lehrb. d. anorg. Chemie.*

die Größenordnung der Löslichkeit anzugeben. Nimmt man erstere Zahl als richtig an, wäre die Löslichkeit auf Grammmoleküle in Liter bezogen 2.48×10^{-4}.

In neuerer Zeit haben F. Kohlrausch und F. Rose[1] Löslichkeitsbestimmungen an sogenannten unlöslichen Substanzen durch Messung der Leitfähigkeiten ihrer gesättigten Lösungen ausgeführt. Das Leitvermögen einer gesättigten Lösung von Magnesiahydrat wurde bei 10° zu 71×10^{-10} und bei 18° zu 83×10^{-10} gefunden. Nehmen wir mit Bredig[2] als Wanderungsgeschwindigkeit für $^1/_2$ Mg bei 25° die Zahl 58×10^{-7} an, so folgt als Wert für die molekulare Leitfähigkeit des Magnesiahydrats bei 25°

$$\mu_{25} = 2 \times (58 + 170) \times 10^{-7} = 456 \times 10^{-7}$$

woraus, wenn als Temperaturkoëffizient 0.019 angenommen wird, die mol. Leitfähigkeiten bei 18° und 10° zu resp.

$$\mu_{18} = 402.5 \times 10^{-7} \text{ und } \mu_{10} = 341 \times 10^{-7}$$

sich berechnen. Es folgen hieraus die Löslichkeiten

$$C_{18} = 2.06 \times 10^{-4} \text{ und } C_{10} = 2.08 \times 10^{-4}.$$

Wenn auch die Löslichkeit der Magnesia von den oben zitierten Forschern nicht unerheblich verschieden gefunden worden ist, stimmen die Resultate jedoch sämtlich der Größenordnung nach mit dem Ergebnis der obigen Untersuchung überein, in einem Falle ist sogar die Übereinstimmung sehr befriedigend zu nennen. Doch darf wohl dem letzteren Umstand kein allzu großes Gewicht beigelegt werden. Eine genaue numerische Übereinstimmung ist nämlich kaum zu erwarten, da wie schon bemerkt die Annahme der vollständigen Dissoziation der Magnesiumsalze unzutreffend ist, und also die Werte der Gleichgewichtskonstante durchschnittlich zu hoch sind.

Außerdem sind noch folgende Umstände zu berücksichtigen, die eine Abweichung von den direkt gefundenen Löslichkeitswerten veranlassen können.

Es ist sicherlich nicht gleichgültig, ob das Magnesiahydrat aus gebrannter Magnesia und Wasser oder durch Fällung dargestellt ist. Die Bestimmung von Fresenius ist mit gebrannter Magnesia ausgeführt, wie aber die von den anderen Forschern benutzten Magnesiaproben erhalten sind, habe ich nicht angegeben gefunden.

Ferner kann der Gleichgewichtszustand zwischen dem Magnesia-

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **12**, 234.
[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **13**, 242.

hydrat und der ammoniakalischen Lösung von der Temperatur beeinflufst werden, und zwar aus zwei Ursachen.

Erstens kann die Löslichkeit der Magnesia sich mit der Temperatur verändern. FRESENIUS konnte keinen Einflufs der Temperatur auf die Löslichkeit bemerken, wogegen FYFE eine beträchtliche Steigerung der Löslichkeit in der Wärme erhielt. KOHLRAUSCH und ROSE erhielten dieselbe Löslichkeit bei 10° und 18°.

Da die direkten Löslichkeitsbestimmungen des Magnesiahydrats ziemlich unsicher sind, gilt dasselbe natürlich in noch höherem Grade von den Bestimmungen der Veränderlichkeit der Löslichkeit mit der Temperatur. Auf theoretischem Wege ist es indessen möglich, die Frage mit einiger Sicherheit zu entscheiden. Bezeichnet C die Konzentration, q die molekulare Lösungswärme, T die absolute Temperatur, i die Zahl der Ionen, die aus einem Molekül entstehen, und ln der natürliche Logarithmus, so haben wir die bekannte Gleichung:

$$\frac{dlnC}{dT} = \frac{q}{2iT^2}$$

Die Lösungswärme der Magnesia entzieht sich zwar der direkten Bestimmung. Ihre Berechnung ist aber aus der Neutralisationswärme möglich, vollständige Dissoziation in der wässerigen Magnesialösung vorausgesetzt. Denn der Neutralisationsvorgang einer völlig dissoziierten Basis mit einer ebenfalls völlig dissoziierten Säure besteht lediglich in der Bildung von Wasser aus Wasserstoff- und Hydroxylionen. Es müssen somit die Neutralisationswärmen äquivalenter Mengen Magnesia und Kali in wässeriger Lösung vollkommen gleich sein. Der Unterschied zwischen den Neutralisationswärmen von zwei Molekülen Kali in verdünnter Lösung und einem Molekül festem Magnesiahydrat ist also gleich der Lösungswärme des letzteren.

Nach THOMSEN[1] ist nun die Neutralisierungswärme des Magnesiahydrats von derjenigen der äquivalenten Menge Kali in verdünnter Lösung nicht merklich verschieden. Die Lösungswärme des Magnesiahydrats wäre also gleich Null oder wenigstens sehr gering. Daraus folgt gemäfs der eben angeführten Gleichung, dafs die Gröfse $\frac{dlnk}{dT}$ von Null nicht erheblich verschieden sein kann, also die Konzentration der gesättigten Magnesialösung sich nicht merklich mit der Temperatur verändert.

[1] A. NAUMANN, *Lehr- u. Handbuch d. Thermochemie* (Braunschw. 1882) S. 369.

Die zweite Ursache, die auf den Gleichgewichtszustand verändernd einwirken könnte, wäre die Veränderung der Dissoziationskonstante des Ammoniaks mit der Temperatur. Diese Konstante ist von der Gleichung:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{q}{2T^2}$$

abhängig, wo q die molekulare Dissoziationswärme des Ammoniaks bedeutet.

Der Wert von q ist nun, wie sich aus dem nicht unbeträchtlichen Unterschied zwischen den Neutralisationswärmen des Kalis und des Ammoniaks ergiebt, eine keineswegs zu vernachlässigende Gröfse. Da q eine positive Gröfse ist, mufs die Konstante k mit steigender Temperatur zunehmen. Der Bredig'sche Wert 0.000023 ist folglich für meine Versuchstemperaturen zu hoch, also trägt auch diese Ursache dazu bei, dafs meine oben berechneten Werte der Gleichgewichtskonstante etwas höher als der wahre Wert der Löslichkeit der Magnesia sein sollen.

Da ich nicht sowohl eine genaue Bestimmung der Löslichkeit der Magnesia als vielmehr die Feststellung der Existenz eines normalen Gleichgewichtszustandes in den ammoniakalischen Magnesiumsalzlösungen beabsichtigt habe, habe ich es vorgezogen, einfach den Bredig'schen Wert für k zu benutzen, zumal die Berechnung dieser Gröfse durch obige thermodynamische Gleichung für niedrigere Temperaturen etwas unsicher wäre, und eine genaue numerische Vergleichung der Resultate mit den wahren Werten der Löslichkeit der Magnesia wie gesagt zur Zeit nicht möglich ist.

Immerhin dürfte aus der obigen Untersuchung hervorgehen, dafs zur Erklärung der Nichtfällbarkeit des Magnesiums durch Ammoniak aus einer ammoniumsalzhaltigen Magnesiumsalzlösung weder die Annahme der Existenz eines Doppelsalzes noch die irgend welcher komplexen Ionen nötig ist.

Die Erscheinungen sind vielmehr ganz ungezwungen durch die Wechselwirkung zwischen dem Ammoniumsalz und dem Ammoniak zu erklären, die ganz dieselbe ist wie in dem bekannten Beispiele in der chemischen Kinetik, wo sie eine Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge hat.

Lund, Universitätslaboratorium, November 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. November 1895.

Zur Konstitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen.

Von

S. M. JÖRGENSEN.

VII. Mitteilung.

In der berühmten Abhandlung von GIBBS und GENTH über die Kobaltbasen[1] finden sich ein paar Verbindungen aufgeführt, welche noch unaufgeklärt dastehen. Die eine, das sogenannte *Acid oxalosulfate of purpureocobalt*, wurde dargestellt bei mehrstündigem Kochen von Pentammin-Roseosulfat mit einem Überschufs von Oxalsäurelösung. Beim Stehen krystallisieren dann hellziegelrote undeutliche Nadeln von der Zusammensetzung $10NH_3,Co_2O_3,2SO_3,2C_2O_3,3H_2O$. Sie lösen sich unzersetzt in heifsem Wasser. Die Lösung reagiert sauer, wird weder durch Ammoniumoxalat noch durch Kobaltidcyankalium gefällt und giebt beim Kochen mit Salzsäure Chloropurpureokobaltchlorid. Wird die Lösung des Salzes eben mit verdünntem Ammoniak neutralisiert, so werden beim Verdunsten schön rote Prismen eines neutralen Salzes abgeschieden. Das so gebildete *Neutral oxalosulfate of purpureocobalt* ist schwer löslich, schmeckt rein salzig, nicht sauer, und zersetzt sich leicht beim Kochen. Aus den Analysen schliefsen die Verf., dafs die Zusammensetzung $10NH_3,Co_2O_3,SO_3,C_2O_3,7H_2O$ ist. Die Verf. deuten an, dafs diese zwei Salze Typen einer ganz neuen Salzklasse repräsentieren, sprechen sich aber nicht näher über ihre Konstitution aus.

Später, 1876, kommt GIBBS[2] auf diese Verbindungen zurück. Er giebt nun der letzten die Formel $(Co_2.10NH_3)\overset{O}{\underset{C_2O_4}{}}SO_4,7H_2O$, indem er sie als ein basisches Roseosalz auffafst, wesentlich weil sie direkt aus Roseosulfat gebildet wurde. Von dem sauren Salze meint er jetzt,

[1] *Researches of the ammonio-cobalt bases*, pag. 32 (Washington 1856, Smithson. contrib.).

[2] *Proc. Amer. Acad. of Arts and Sc.* 11, 21.

dafs es möglicherweise $(Co_2.10NH)_3{}^{\cdot(C_2O_4)_2}_{\cdot S_2O_7},3H_2O$ oder vielleicht eher $(Co_2.10NH_3){}^{\cdot C_2O_4}_{\cdot(SO_4)_2},C_2H_2O_4,2H_2O$ sei. Jedenfalls führt er es unter den Roseosalzen auf.

Gleichzeitig stellte nun GIBBS beim Kochen von Roseooxalat mit überschüssiger Oxalsäure und Erkaltenlassen der Lösung granatrote Krusten prehnitähnlicher Krystalle dar von der Zusammensetzung $(Co_2.10NH_3)(C_2O_4)_3.4C_2H_2O_4$, und beim Fällen von neutralem Roseooxalat mit Natriumplatinchlorid erhielt er einen roten Niederschlag, der aus heifsem Wasser leicht umkrystallisiert werden kann und dann Gruppen kleiner Nadeln darstellt, ziemlich löslich selbst in kaltem Wasser ist, und nach einer Platin- und Chlorbestimmung die Formel $(Co_2.10NH_3){}^{\cdot(C_2O_4)_2}_{\cdot PtCl_6}$ hat.

Hierzu mufs nun bemerkt werden: betreffend das saure oxalschwefelsaure Salz, dafs es kaum ein Roseosalz sein kann, wenn seine Lösung durch Kobaltidcyankalium nicht gefällt wird (in der That wird eine Lösung von Roseooxalat in kalter Oxalsäurelösung durch Kobaltidcyankalium fast vollständig gefällt); betreffend das neutrale oxalschwefelsaure Salz, dafs weder Oxalsäure noch Wasser direkt bestimmt worden sind, und dafs die Formel $(Co_2.10NH_3){}^{\cdot(C_2O_4)_2}_{\cdot SO_4},3H_2O$ genau dieselbe Molekülzahl zeigt wie das oben angeführte basische Salz von GIBBS, indem $C_2O_4+3H_2O=142=O+7H_2O$, so dafs die gefundenen Zahlen (für Co, SO_3 und N) beiden Formeln gleich gut entsprechen; schliefslich dafs dem sauren Roseooxalat und dem oben genannten Platinchloriddoppelsalz die 2 Mol. Wasser fehlen, welche sich in allen anderen Pentamminroseosalzen (mit Co_2) vorfinden, sowie dafs das Platinchloriddoppelsalz aus dem neutralen Roseooxalat dargestellt sein soll, während doch letzteres fast ganz unlöslich in Wasser ist und die äufserst schwach gefärbte Lösung, wie vorauszusehen war, durch Natriumplatinchlorid nicht gefällt wird.

Bei dieser Sachlage und von anderen Überlegungen geleitet, habe ich es zweckmäfsig gefunden, nicht nur die genannten Salze, sondern auch die Einwirkung der Oxalsäure auf andere Reihen von Kobaltammoniaksalzen näher zu untersuchen. Es hat sich dabei ergeben, dafs das saure Oxalosulfat von GIBBS und GENTH das saure

Sulfat einer Reihe Oxalopurpureosalze darstellt, welche die allgemeine Formel

$$C_2O_4 \begin{matrix} \cdot NH_3 \\ | \\ \cdot Co.(NH_3)_4.X \end{matrix}$$

haben und somit ganz den von mir früher[1] dargestellten Sulfatopurpureokobaltsalzen entsprechen, indem der divalente Oxalsäurerest, obwohl gleichzeitig an Kobalt und an Ammoniak gebunden, nicht durch Kalksalze angezeigt wird; — dafs das neutrale Oxalosulfat von Gibbs und Genth nicht die von ihnen angenommene Zusammensetzung hat, sondern das neutrale Oxalopurpureosulfat darstellt, welches dieselbe Molekularformel hat, so dafs ihre Analysen vollständig richtig sind; — dafs das saure Roseooxalat von Gibbs ein saures Oxalopurpureooxalat darstellt, während sein Oxalo-Platinchlorid nicht mit Roseokobalt-Oxalat-Platinchlorid identisch ist.

Ferner wird unten eine sehr schöne, äufserst krystallisationsfähige Reihe Tetrammin-Oxalopurpureosalze von der allgemeinen Formel:

$$C_2O_4 : Co.(NH_3)_4.X$$

beschrieben. — Dichrokobaltchlorid liefert, auf geeignete Weise mit Oxalsäure behandelt, ein indigblaues, krystallinisches Chloridoxalat, mit nur 1 At. Chlor, und Ammonium-Diamminkobaltnitrit eine sehr eigentümliche Reihe Nitrodiamminkobaltoxalate von der allgemeinen Formel:

$$(NO_2)_2.Co.(NH_3)_2.C_2O_4.M^I,$$

deren Bildungsweise und Existenz in hohem Grade die von mir angenommene Konstitution der Diamminkobaltnitrite als

$$(NO_2)_2.Co.(NH_3)_2.(NO_2)_2.M$$

bestärken, indem sie zeigen, dafs die 4 Nitrogruppen dieser Salzreihe zwei und zwei verschieden gebunden sind.

Von den Pentammin-Oxalopurpureokobaltsalzen.

Mehrere dieser Salze entstehen beim Kochen der Pentamminroseosalze mit Oxalsäurelösung, andere beim Fällen der Lösung, welche man erhält durch Kochen von Roseooxalat mit Oxalsäure mittels verschiedener Säuren. Ihre allgemeine Formel ist

[1] *Journ. pr. Chem.* [2] 31, 262 (1885).

$$C_2O_4 \begin{array}{l} \cdot NH_3 \\ \;| \\ \cdot Co.(NH_3)_4.X. \end{array}$$

Doch sind sie sehr geneigt, saure Salze zu bilden, was vermutlich durch die eigentümliche Stellung der einen Ammoniakgruppe bewirkt wird, indem die sauren Salze wohl als

$$HC_2O_4.Co \begin{array}{l} \cdot NH_3.X \\ . (NH_3)_4.X \end{array}$$

aufzufassen sind. Bei Neutralisation mit verdünntem Ammoniak gehen die sauren Salze in neutrale über. Nur ganz unvollständig verlieren sie die freie Säure beim Auflösen in Wasser und Fällen mit Weingeist.

Saures Sulfat. $C_2O_4.(Co,5NH_3).SO_4H,H_2O$. Das Salz von Gibbs und Genth wird erhalten beim Auflösen von 5 g Roseosulfat mit 5 g krystallisierter Oxalsäure in 50 ccm warmem Wasser und Eindampfen der filtrierten Lösung in einem Becherglas auf dem Wasserbade bis etwa 25 ccm. Nach 24 Stunden hat sich dann eine blättrige ziegelrote Krystallmasse abgeschieden. Nach Abgiefsen der Mutterlauge wird die Masse zerquetscht und mit Weingeist von 95 % bis zu klarem Dekantat gespült, dann mit absolutem Alkohol bis zu oxalsäurefreiem Filtrat gewaschen und sogleich neben Vitriolöl getrocknet. Ausbeute 3.6 g.

0.4929 g (neben Vitriolöl getr.) verloren bei 95° 0.0263 g und nahmen beim Stehen über Wasser dieselbe Wassermenge (gef. 0.0268 g) auf. Beim schwachen Glühen blieben 0.2195 g $CoSO_4$, welche nicht das Gewicht änderten beim Befeuchten mit konz. Schwefelsäure und erneutem Glühen.

0.4296 g (einer anderen Darstellung) verloren bei 95° 0.0228 g und hinterliefsen beim schwachen Glühen 0.1912 g $CoSO_4$.

		Rechnung:	Gefunden:		Gibbs u. Genth fanden:	
Co	59	17.00	16.97	16.94	16.97	
SO_3	80	23.06	23.04	22.97	23.49	23.50
H_2O	18	5.19	5.34	5.31		
C_2O_3	72	20.75			20.88	
5N	70	20.17			19.78	

Bisweilen erhält man bei derselben Darstellungsweise dasselbe Salz mit 2 Mol. Wasser. Wahrscheinlich war es dann erst in der Kälte auskrystallisiert.

0.4976 g (neben Vitriolöl getr., wo das lufttrockene nur Spuren verloren hatte) verloren bei 95° 0.0485 g und hinterliefsen beim schwachen Glühen

0.2121 g $CoSO_4$, welche nach Befeuchten mit konz. Schwefelsäure und erneutem Glühen 0.2119 g wogen.

Dasselbe Salz wird erhalten beim Auflösen von 1 g des sauren Oxalats in 100 ccm kaltem Wasser und Versetzen der Lösung mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure und dann mit etwa 160 ccm Weingeist von 95 % in Anteilen, wobei sich das Salz fast vollständig abscheidet als voluminöser, blättrig krystallinischer, rosa-chamois gefärbter Niederschlag.

0.4112 g (neben Vitrolöl getr., wo das lufttrockene nur Spuren verlor) verloren bei 95° 0.0394 g und hinterließen beim Glühen 0.1756 g $CoSO_4$.

Am leichtesten wird das Salz erhalten beim Auflösen von 1 g Roseooxalat und 0.4 g Oxalsäure in 25 ccm siedendem Wasser, Erhitzen der Lösung etwa eine halbe Stunde im Wasserbade, Erkaltenlassen, Versetzen mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure und dann in kleinen Anteilen mit 50—60 ccm Weingeist von 95 %. Ausbeute 1.1 g (Rechn. 1.17). Das Filtrat ist nur sehr schwach gefärbt.

0.4405 g (neben Vitriolöl) verloren bei 95° 0.0426 g und ergaben 0.1874 g $CoSO_4$.

0.4308 g (desgl.) verbrauchten nach Kochen mit Natron etc. 13.00 ccm Chamäleonlösung, deren 100 ccm = 0.64035 g C_2O_3.

		Rechnung:	Gefunden:		
Co	59	16.19	16.21	16.25	16.19
SO_3	80	21.92	21.92	21.99	21.96
C_2O_3	72	19.73			19.32
$2H_2O$	36	9.86	9.75	9.56	9.67

Das bei 95° getrocknete Salz gab nach dem Lösen in kaltem Wasser dieselben Reaktionen wie das lufttrockne. Beim Erwärmen mit halbkonzentrierter Salzsäure löst das Salz sich mit violetter Farbe; gleichzeitig scheidet sich Chloropurpureochlorid ab, und kühlt man jetzt ab, so wird fast alles Kobalt in dieser Gestalt abgeschieden, so daſs die obenstehende Flüssigkeit fast farblos erscheint. Verdünnte Bromwasserstoffsäure verhält sich analog. Kaltes konz. Ammoniak löst es fast gar nicht. Selbst das gefällte Salz färbt kaum die Flüssigkeit.[1] Beim Kochen mit verdünntem Ammoniak löst das Salz sich allmählich, geht aber nicht in Roseosalz über. Die abgekühlte

[1] In dieser Beziehung verhält sich das Salz somit genau wie saures Sulfatopurpureokobaltsulfat (vergl. *Journ. pr. Chem.* [2] 31, 267 o.).

Lösung wird durch sehr überschüssige konz. Salpetersäure oder Salzsäure nicht gefällt. Mit konz. Bromwasserstoffsäure entsteht wohl beim Stehen eine fast vollständige Fällung; dieselbe besteht aber nach Waschen mit Weingeist bis zu absolut säurefreiem Filtrat aus saurem Oxalopurpureobromid.

Das saure Oxalosulfat löst sich in etwa 100 T. kaltem Wasser. Die Lösung reagiert sauer und giebt nach Zusatz von Salzsäure mit Baryumchlorid einen reichlichen Niederschlag. Dagegen wird sie durch Calciumacetat selbst nach 24stündigem Stehen nicht gefällt.

Die kalt gesättigte Lösung wird durch:

Halbkonzentrierte Salzsäure nicht gefällt, auch nicht nach reichlichem Zusatz von Weingeist.

Halbkonzentrierte Bromwasserstoffsäure fällt nicht, aber nach reichlichem Zusatz von Weingeist in Anteilen bildet sich allmählich ein zinnoberroter, krystallischer Niederschlag von unter dem Mikroskope kleinen, aber scharf ausgebildeten Oktaedern und Prismen.

Jodkaliumlösung oder festes Jodkalium fällt nicht. Verdünnte Jodwasserstoffsäure fällt auch nicht, aber beim Zusatz von wenig Weingeist entsteht bald eine Trübung, welche sich allmählich zu einem orangeroten Niederschlag von sehr kleinen oktaëdrischen Krystallen ansammelt.

Verdünnte Salpetersäure fällt nicht. Zusatz von etwas Weingeist bringt reichlichen, rotgelben, sicherlich amorphen Niederschlag hervor. Festes Ammoniumnitrat fällt nicht.

Kieselflufssäure fällt nicht, aber auf Zusatz von wenig Weingeist fast vollständig. Der Niederschlag ist blafsrot und zeigt unter dem Mikroskop ziemlich lange, dünne, häufig zu Bündeln und Sternen verwachsene Nadeln.

Wasserstoffplatinchlorid fällt sehr bald fast ganz vollständig. Der rötlich-chamoisfarbene Niederschlag zeigt unter dem Mikroskop flache spitze Nadeln gewöhnlich mit konvexen Seiten, häufig zu Rosetten vereinigt.

Wasserstoffgoldchlorid giebt beim Stehen einen ähnlichen glänzenden rötlichgelben Niederschlag von sehr dünnen rektangulären und rhombischen Blättchen, nicht selten mit konvexen Seiten, dann aber breiter als die des Platinsalzes.

Natriumquecksilberchlorid giebt beim längeren Stehen eine ziemlich vollständige rote Fällung. Unter dem Mikroskop verästelte Aggregate schlecht ausgebildeter Prismen.

Kaliumdichromat giebt beim Stehen einen orangeroten krystallinischen Niederschlag von feinen, zu stark eingeschnürten Garben vereinigten Nadeln.

Normales Sulfat. $[C_2O_4.(Co,5NH_3)]_2.SO_4,3H_2O$. Löst man 2 g saures Sulfat in 200 ccm kaltem Wasser, neutralisiert die Lösung mit ganz verdünntem Ammoniak und versetzt dann mit etwa 100 ccm Weingeist von 95 % in Anteilen, so erhält man einen reichlichen rosenroten Niederschlag von mikroskopischen, sehr kleinen Nadeln, dieselben sind zuerst mit verdünntem (1 : 2), zuletzt mit starkem Weingeist zu waschen. Die Fällung ist nicht ganz vollständig, doch ist die Ausbeute an lufttrocknem Salze 1.5 g. Das Salz ist ziemlich schwer löslich, schwerer löslich als das saure Sulfat. Die Lösung reagiert neutral und giebt mit Natriumplatinchlorid oder Natriumgoldchlorid dieselben Niederschläge wie das saure Salz. Sie wird sofort durch Baryumchlorid, nicht aber durch Calciumchlorid, selbst nicht nach 24stündigem Stehen, gefällt.

0.4490 g verloren neben Vitriolöl, anfangs schnell, schliefslich langsam 0.0390 g und dann nur schwache Spuren in 5 Stunden bei 100°. Nach Kochen mit Natron etc. wurden 16.5 ccm Chamäleonlösung verbraucht, deren 100 ccm = 0.64035 g C_2O_3. Aufserdem wurden 0.2294 g $CoSO_4$ erhalten.

0.4444 g verloren in 5 Stunden bei 100° 0.0384 g und wogen nach 12stündigem Stehen neben Wasser wieder 0.4447 g. Alles Wasser wurde somit wieder aufgenommen.

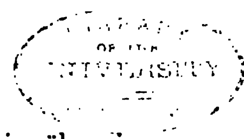
		Rechnung:	Gefunden:		Gibbs und Genth fanden:
2Co	118	19.22	19.45		19.23
$2C_2O_3$	144	23.45	23.69		
$3H_2O$	54	8.79	8.75	8.64	
SO_3	80	13.03			13.12
10N	140	22.80			22.83.

Saures Oxalat, $[C_2O_4.(Co,5NH_3)]_2.C_2O_4,4C_2H_2O_4$. Das Salz wurde ganz wie das saure Sulfat dargestellt, aus 4 g Roseooxalat und 5 g Oxalsäure; zunächst wurde, um das Salz mit dem von Gibbs und Sadtler[1] analysierten zu identifizieren, eine Oxalsäurebestimmung ausgeführt.

0.4198 g verbrauchten nach Kochen mit Natron etc. 36.2 ccm obiger Chamäleonlösung, d. h. enthielt 55.22% C_2O_3 (Rechn. 55.26 %).

Gröfsere Garantie für Reinheit bietet folgende Darstellungsweise. 4 g Roseooxalat wurden mit 3.1 g krystallisierte Oxalsäure (der be-

[1] Bei Gibbs a. a. O.



rechneten Menge) und 30 ccm Wasser in einer Probierröhre im Wasserbade $^3/_4$ Stunden erhitzt und dann mit dem Bad erkalten lassen. Nach 12 Stunden ist die Flüssigkeit noch klar, scheidet aber beim Umrühren eine reichliche Menge fast hochrotes Salz in dünnen, annähernd regelmäfsigen sechsseitigen Tafeln ab. Nach einigem Stehen wird scharf dekantiert, die Mutterlauge auf einem Nutschfilter vor der Saugpumpe entfernt, das Salz mit absolutem Weingeist von freier Säure befreit und sogleich neben Vitriolöl getrocknet. Ausbeute 3.5 g trockenes Salz.

0.4328 g verbrauchten 37.3 ccm obiger Chamäleonlösung, die Substanz enthielt somit 55.19 % C_2O_3 (Rechn. 55.26 %).

Da die Lösung mit Wasserstoffplatinchlorid dasselbe Platinchloriddoppelsalz wie das saure Sulfat, und mit verdünnter Schwefelsäure und Weingeist das oben beschriebene saure Sulfat liefert, mufs das Salz derselben Reihe angehören wie dieses.

Selbst bei wiederholtem Lösen des sauren Oxalats in kaltem Wasser und Fällen mit in Anteilen zugesetztem Weingeist läfst sich das normale Oxalat kaum erhalten. Die erhaltenen Niederschläge waren blafsrot und kleinkrystallinisch. Besonders der letzte war äufserst voluminös und bestand aus Rosetten von kleinen, sehr dünnen Nadeln. Sie zeigten nach dem Trocknen neben Vitriolöl folgende Zusammensetzung:

1 Mal gefällt: $(C_2O_4,Co,5NH_3)_2C_2O_4,2C_2H_2O_4,H_2O$ (ber. 15.47 % Co, 48.00 % C_2O_3; gef. 15.63 u. 48.53 %).
2 Mal gefällt: $(C_2O_4,Co,5NH_3)_2,C_2O_4,1^1/_2C_2H_2O_4,H_2O$ (ber. 16.74 % Co, 45.96 % C_2O_3; gef. 16.82 u. 45.63 %).
3 Mal gefällt: $(C_2O_4,Co,5NH_3)_2,C_2O_4,^1/_2C_2H_2O_4,H_2O$ (ber. 19.67 % Co, 40.00 % C_2O_3; gef. 19.48 u. 39.84 %).

Dagegen erhält man:

Normales Oxalat, $[C_2O_4.(Co,5NH_3)]_2.C_2O_4$, aus der Mutterlauge bei der zweiten Darstellungsweise des sauren bei schwachem Übersättigen mit Ammoniak, allerdings in verhältnismäfsig geringer Menge, obgleich das Salz in kaltem Wasser fast unlöslich ist. Fast hochroter Niederschlag, aus sehr kleinen Oktaedern bestehend. Wasserfrei, sonst aber mit Roseooxalat isomer. Das lufttrockene Salz verliert nichts neben Vitriolöl. Die gesättigte, aber sehr verdünnte und sehr schwach gefärbte Lösung des Salzes liefert mit Natriumplatinchlorid beim Schütteln sehr bald dasselbe Platinchloriddoppelsalz wie das saure Sulfat oder Oxalat. In verdünnter Oxalsäure löst

sich das Oxalat leichter, und diese Lösung wird schon durch Wasserstoffplatinchlorid unter Abscheidung desselben Doppelsalzes gefällt.

0.3353 g verbrauchten nach Kochen mit Natron etc. 19.2 ccm Chamäleonlösung, deren 100 ccm = 0.6822 g C_2O_3. Aufserdem wurden 0.1869 g $CoSO_4$ erhalten.

		Rechnung:	Gefunden:
2Co	118	21.38	21.22
$3C_2O_3$	216	39.13	39.04.

Saures Jodid $C_2O_4.(Co,5NH_3).J,HJ$. Man erhitzt 1 g Roseooxalat und 0.4 g Oxalsäure mit 25 ccm Wasser im Wasserbade etwa $^1/_4$ Stunde und versetzt, nach vollständigem Abkühlen, die Flüssigkeit mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure von 25 %. Es erscheint dann fast sogleich ein gelbroter, glänzender krystallinischer Niederschlag, welcher nach Stehen und Abkühlen abfiltriert, einmal mit Weingeist von 95 %, dann mit absolutem vollständig säurefrei gewaschen und neben Vitriolöl getrocknet wird. Die Fällung ist so vollständig, dafs die Mutterlauge durch den zufliefsenden Weingeist nicht gefällt wird. Ausbeute 1.27 g. Gewöhnlich längere Nadeln als das saure Bromid (s. u.), doch auch Oktaeder. Wird beim Stehen, besonders im Lichte, allmählich zersetzt und färbt sich dabei braun. Mit frisch gefälltem Chlorsilber geschüttelt giebt die wässerige Lösung ein Filtrat, welches mit Wasserstoffplatinchlorid das gewöhnliche Platindoppelsalz liefert.

0.5017 g (neben Vitriolöl getr.) ergaben nach Kochen mit Natron etc. 0.4833 g AgJ und 0.1627 g $CoSO_4$.

		Rechnung:	Gefunden:
Co	59	12.12	12.34
2J	254	52.16	52.06.

Normales Jodid, $C_2O_4.(Co,5NH_3).J,1^1/_2H_2O$. — Man löst 2 g des vorhergehenden Salzes in 50 ccm kaltem Wasser, neutralisiert mit ganz verdünntem Ammoniak und fällt mit in kleinen Anteilen unter Umrühren zugesetztem Weingeist. Der Niederschlag wird allmählich krystallinisch und erscheint dann unter dem Mikroskop als stark schief abgeschnittene dicke Prismen, recht häufig zu Kreuzen und Sternen verwachsen. Ausbeute 1.3 g. Fast zinnoberrot. Verliert neben Vitriol $1^1/_2$ Mol. Wasser und nimmt dasselbe beim Stehen über Wasser wieder auf. Liefert, nach Behandeln mit Chlorsilber, das gewöhnliche Platinchloriddoppelsalz.

0.4295 g (lufttr.) verloren neben Vitriolöl 0.0155 g Wasser und ergaben nach dem Kochen mit Natron etc. 0.2600 g AgJ und 0.1743 g $CoSO_4$.

0.4995 g (desgl.; 2. Darstellung) verloren neben Vitriolöl 0.0184 g und wogen nach dem Stehen über Wasser wieder 0.5002. Nach dem Kochen mit Natron etc. wurden erhalten 0.3012 AgJ und 0.2031 $CoSO_4$.

		Rechnung:	Gefunden:	
Co	59	15.29	15.45	15.41
J	127	32.90	32.71	32.59
$1^1/_2H_2O$	27	3.50	3.61	3.68.

Saures Bromid, $C_2O_4.(Co,5NH_3).Br,HBr$. — Man erhitzt 1 g Roseooxalat mit 0.4 g Oxalsäure und 25 ccm Wasser bis zum Auflösen und dann $^1/_4$ Stunde im siedenden Wasserbade, versetzt nach völligem Abkühlen mit 5 ccm halbkonzentrierter Bromwasserstoffsäure (30 $^0/_0$haltig) und dann in kleinen Anteilen mit 15 ccm Weingeist von 95 $^0/_0$, indem man nach jedem Zusatz einige Minuten stehen läſst. Schöner, fast scharlachroter Niederschlag von mikroskopischen, ganz wohl ausgebildeten kürzeren und längeren, durch ein Doma zugeschärfte, flache, Prismen, auch Rhombenoktaeder kommen vor. Nach 24stündigem Stehenlassen gieſst man scharf ab, spült ein paarmal mit absolutem Alkohol, um den hellroten Niederschlag, welcher sich dabei abscheidet, zu entfernen, wäscht dann säurefrei mit absolutem Alkohol und trocknet sogleich neben Vitriolöl. Ausbeute 0.8 g. Löst sich ziemlich leicht in Wasser mit stark saurer Reaktion. Die Lösung giebt nach Schütteln mit frisch gefälltem und ausgewaschenem Chlorsilber ein Filtrat, das das gewöhnliche Platinchloriddoppelsalz liefert.

0.4199 g (neben Vitriolöl getr.) ergaben nach Kochen mit Natron etc. 0.4024 g AgBr und 0.1700 g $CoSO_4$.

		Rechnung:	Gefunden:
Co	59	15.05	15.39
2Br	160	40.82	40.77.

Normales Bromid, $C_2O_4.(Co,5NH_3),Br.1^1/_2H_2O$. — Die Mutterlauge des vorhergehenden Salzes liefert, mit mehr Weingeist versetzt, ein Gemenge von dem sauren und dem normalen Bromid. Zur Darstellung des letzteren muſs die Lösung des sauren mit ganz verdünntem Ammoniak neutralisiert und dann mit Weingeist in Anteilen gefällt werden. Rosenroter, voluminöser Niederschlag, aus sehr kleinen, schief abgeschnittenen, nicht selten an beiden Enden geklüfteten Nadeln bestehend. Verliert neben Vitriolöl sehr lang-

sam alles Wasser und nimmt es neben Wasser wieder vollständig auf. Löst sich leicht in Wasser mit derselben Farbennuance wie das saure Sulfat. Die Lösung giebt mit Chlorsilber ein Filtrat, das durch Wasserstoffplatinchlorid fast ganz vollständig in der gewöhnlichen Gestalt gefällt wird.

0.4532 g (lufttr.) verloren neben Vitriolöl 0.0360 g Wasser (= 7.92 %; ber. 7.96 %) und ergaben nach dem Kochen mit Natron 0.2498 g AgBr und 0.2079 g $CoSO_4$.

0.4445 g (desgl.; 2. Darstellung) verloren neben Vitriolöl, obwohl sehr langsam 0.0358 g (= 8.05 %; Rechn. 7.96 %) und wogen nach 24stündigem Stehen neben Wasser wieder 0.4447 g. Nach dem Kochen mit Natron etc. wurden erhalten: 0.2431 g AgBr und 0.2040 g $CoSO_4$.

Neben Vitriolöl:		Rechnung:	Gefunden:	
Co	59	18.91	18.97	19.00
Br	80	25.64	25.48	25.31.

Saures Chlorid, $C_2O_4.(Co,5NH_3).Cl,HCl$. — Wird ganz wie das saure Bromid dargestellt, nur mit Anwendung von 10 ccm konz. Salzsäure und 50 ccm Weingeist von 95 %. Gelbrote, mikroskopische, kurze Prismen, mit absolutem Alkohol zu waschen und dann sogleich neben Vitriolöl zu trocknen.

0.4257 g lieferten 0.4055 g AgCl und 0.2207 g $CoSO_4$.

		Rechnung:	Gefunden:
Co	59	19.41	19.72
Cl	35.5	23.39	23.52.

Saures Nitrat, $C_2O_4.(Co,5NH_3).NO_3,HNO_3$. — Die wie vorher erhitzt gewesene Lösung von 1 Teil Roseonitrat und 0.4 g Oxalsäure in 25 ccm Wasser liefert, nach vollständigem Abkühlen, mit 10 ccm verdünnter Salpetersäure (spez. Gew. bei 15° 1.264) einen reichlichen rosenroten Niederschlag von äufserst feinen Nadeln. Derselbe wird ein paarmal mit derselben verdünnten Salpetersäure, und dann mit absolutem Alkohol vor der Saugpumpe säurefrei gewaschen und sogleich neben Vitriolöl getrocknet. Ausbeute 1.0 g. Die wässerige Lösung reagiert sauer und giebt das gewöhnliche Platinchloriddoppelsalz.

0.4573 g verbrauchten, mit neutralem Silbernitrat als Indikator,[1] zur Neutralisation 1.79 g einer Natronlösung, deren 100 g = 0.2228 g Na_2O, enthielten somit 17.4 % freie Salpetersäure. Nach Kochen mit Natron etc. wurden 14.3 ccm einer Chamäleonlösung, deren 100 ccm = 0.64035 g C_2O_3, verbraucht.

---

[1] Vergl. *Journ. pr. Chem.* [2] **44**, 64.

		Rechnung:	Gefunden:
C_2O_3	72	20.17	20.0
HNO_3	63	17.92	17.4.

Chloroplatinat, $[C_2O_4.(Co,5NH_3)]_2,PtCl_6,2H_2O$. — Wird gleich leicht aus den Lösungen des sauren Sulfats, des sauren Oxalats und vielen anderen Salzen der Reihe beim Zusatz von Wasserstoffplatinchlorid, und zwar sehr annähernd in der berechneten Menge erhalten. In Wasser fast ganz unlöslich. Über die Gestalt s. S. 421. Verliert nur Spuren neben Vitriolöl.

0.4863 g (neben Vitriolöl getr.; aus dem sauren Sulfat) ergaben nach Schmelzen mit Soda 0.2693 g Pt + $CoSO_4$ (= 55.36 %; ber. 55.26 %), worin 0.1039 Pt = 21.37 %, somit 33.99 % $CoSO_4$ = 12.94 % Co.

0.4756 g (desgl.) ergaben 0.1828 g Co_6O_7 + Pt = 38.43 % (ber. 38.58 %), welche in 0.2620 g $CoSO_4$ + Pt verwandelt wurden, woraus 0.1014 g Pt erhalten wurden; ferner 0.4541 g AgCl.

0.5011 g (neben Vitriolöl getr.; aus dem sauren Oxalat) ergaben 0.4787 g AgCl, 0.1937 g Co_6O_7 + Pt (= 38.65 %), 0.2771 $CoSO_4$ + Pt (= 55.50 %) und 0.1062 g Pt.

		Rechnung:	Gefunden:		
2Co	118	13.00	12.94	12.85	13.06
Pt	195	21.48	21.37	21.32	21.19
6Cl	213	23.46		23.61	23.59.

Man könnte vermuten, dafs das von GIBBS beschriebene Oxalo-Platinchlorid, $(Co,10NH_3)\genfrac{}{}{0pt}{}{.(C_2O_4)_2}{.PtCl_6}$, mit obigem Salze identisch wäre, obwohl die zwei einzigen Bestimmungen, welche er anführt (22.95 % Pt und 24.41 % Cl) nicht gut mit den meinigen stimmen. Allerdings giebt er an, sein Salz aus einer Lösung von neutralem Roseokobaltoxalat erhalten zu haben. Weil das aber unmöglich ist (vergl. oben S. 417), und weil er das Salz in unmittelbarer Verbindung mit seinem sauren Roseooxalat beschreibt, welches, wie wir gesehen haben, mit dem sauren Oxalopurpureooxalat identisch ist, könnte man wohl ein Fehlschreiben (*neutral* statt *acid*) vermuten. So liegt die Sache aber nicht. Die Eigenschaften des Platinsalzes von GIBBS stimmen nicht mit dem des Oxalopurpureokobalt-Platinchlorids. Letzteres ist fast unlöslich sowohl in kaltem wie in siedendem Wasser. Das Salz von GIBBS ist ziemlich leicht löslich schon in kaltem, leicht löslich in heifsem Wasser, aus welch letzterem es unzersetzt umkrystallisiert werden kann. Ich habe daher vermutet, dafs GIBBS sein Salz aus einer kalten Lösung von Roseooxalat in wässeriger Oxalsäure erhalten habe. In der That wurde 1 g reines Roseooxalat durch

Schütteln mit einem kalten Gemisch von 10 ccm gesättigter Oxalsäurelösung und 30 ccm Wasser vollständig gelöst, und diese Lösung schied auf Zusatz von 1 Mol. Natriumplatinchlorid (auf 2 At. Co) in 10%iger Lösung beim Stehen einen rotgelben, reichlichen Niederschlag von parallel verwachsenen Nadeln ab. Derselbe wurde mit kaltem Wasser, welches nur sehr wenig löst, bis das Filtrat neutral reagierte und erst beim Stehen schwache Oxalsäurereaktion zeigte, dann mit Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 0.9 g. Da es sich aber zeigte, dafs das Salz auf 2 At. Co 2 At. Pt hielt, wurde bei zweiter Darstellung die doppelte Menge Platinsalz verwendet, wobei die Ausbeute auf 1.55 g stieg. Beide Salze zeigten genau dieselbe Zusammensetzung, beide lieferten, bei wiederholtem Schütteln mit konz. Salzsäure zersetzt, Roseochlorid von den gewöhnlichen Reaktionen, und beide enthielten Oxalsäure als wesentlichen Bestandteil (nach Erwärmen mit Salmiaklösung, im Filtrat von Platinsalmiak leicht nachweisbar), so dafs hier wirklich ein Roseo-Oxalat-Platinchlorid vorliegt, aber, wie die unten angeführten Analysen zeigen, von der Zusammensetzung $(Co,5NH_3,OH_2)_2 . {C_2O_4 \atop (PtCl_6)_2}$, $6H_2O$, somit von dem Salze von Gibbs ganz verschieden. Wie es sich hiernach mit dem letzteren verhält, mufs dahingestellt bleiben. Mein Salz verlor neben Vitriolöl langsam, bei 80° schnell 4 Mol. Wasser. Bei 98° geht alles Wasser weg.

0.4860 g (lufttr.; 1. Darst.) verloren neben Vitriolöl 0.0268 g H_2O. Nach Schmelzen mit Soda wurden erhalten: 0.6202 g AgCl, 0.1995 g Pt + Co_6O_7 (= 41.02%; Rechn. 40.82%), 0.2547 g Pt + $CoSO_4$ (= 52.41%; Rechn. 52.55%), 0.1422 g Pt.

0.5072 g (desgl.; 2. Darst.) verloren in 2 Stunden bei 80° 0.0278 g H_2O, dann in weiteren 2 Stunden nichts mehr, und ergaben: 0.6511 g AgCl, 0.2072 g Pt + Co_6O_7 (= 40.88%), 0.2615 g Pt + $CoSO_4$ (= 51.56%), 0.1480 g Pt.

0.4863 g (desgl.) verloren bei 98° in 12 Stunden 0.0526 g, in weiteren 24 Stunden nur noch 0.0020 g, wahrscheinlich unter anfangender Zusetzung (Braunfärbung).

		Rechnung:	Gefunden:	
2Co	118	8.83	8.81	8.52
2Pt	390	29.12	29.26	29.18
12Cl	426	31.87	31.59	31.74
$4H_2O$	72	5.39	5.59	5.48
$8H_2O$	144	10.78		10.82.

Von den Tetrammin-Oxalopurpureokobaltsalzen.

Der Ausgangspunkt dieser schönen Salzreihe, von welcher bisher noch kein Glied bekannt war, ist das

Tetrammin-Oxalopurpureochlorid, C_2O_4:Co.$(NH_3)_4$.Cl. — Zur Darstellung desselben erhitzt man 10 g Aquotetramminchlorid[1] mit 10 g Oxalsäure und 100 ccm Wasser zur Lösung und dann noch etwa $^1/_2$ Stunde im Wasserbade. Schon in der Hitze scheiden sich reichlich glänzende, carmoisinrote, sechsseitige Tafeln aus, deren Menge beim Erkalten zunimmt, so daſs das ganze fast gesteht. Nach vollständigem Erkalten ist annähernd alles abgeschieden. Das Salz wird zuerst mit Weingeist von 50 $^0/_0$, dann mit solchem von 95 $^0/_0$ gewaschen, bis das Filtrat chlor- und oxalsäurefrei, und an der Luft getrocknet. Ausbeute 9.6 g (Rechn. 9.96 g). Zur Darstellung kann sehr wohl das rohe Aquotetramminchlorid benutzt werden; denn vorhandenes Praseochlorid giebt ebenso gut das gesuchte Salz wie das Aquotetramminchlorid, und die im rohen Aquotetramminchlorid vorhandenen geringen Mengen Pentamminpurpureochlorid gehen in saures p-Oxalopurpureooxalat über, welches in der Mutterlauge gelöst bleibt. Aus 10 g rohem Aquotetramminchlorid erhielt ich in der That 9.0 g reines t-Oxalochlorid.

Das Salz besteht aus rhombischen, oftmals fast regelmäſsig sechsseitigen Tafeln, die bei einer gewissen Dicke schönen Dichroismus zeigen (violett-orange). Neben Vitriolöl verliert es nur schwache Spuren, so auch bei 12stündigem Erhitzen auf 100°.

0.4639 g (neben Vitriolöl getr.) ergaben nach Kochen mit Natron etc. 0.2640 g AgCl und 0,2882 g $CoSO_4$.

0.4140 g (desgl.) verbrauchten nach Kochen mit Natron 18.6 ccm Chamäleonlösung, deren 100 ccm = 0.64035 g C_2O_3, und ergaben 0.2573 g $CoSO_4$.

		Rechnung:	Gefunden:	
C_2O_3	72	28.74	28.77	
Co	59	23.55	23.66	23.65
Cl	35.5	14.17		14.08.

Daſs das Salz ein Oxalopurpureosalz ist, wird dadurch dargethan, daſs die wässerige Lösung mit Silbernitrat sofort alles Chlor als Chlorsilber abscheidet, während sie mit Calciumacetat und ein wenig Essigsäure selbst bei 24stündigem Stehen nicht gefällt wird. Daſs es ein Tetramminsalz ist, zeigt sich dadurch, daſs es, nach

[1] Darstellung s. *Journ. pr. Chem.* [2] **42**, 211.

Auflösen in kalter konz. Schwefelsäure und Zutropfen von konz. Salzsäure unter guter Abkühlung, beim Stehen Praseochlorid in reichlicher Menge abscheidet, obwohl die obenstehende Flüssigkeit rot gefärbt bleibt (geringe Reduktion, durch die Gegenwart der Oxalsäure veranlafst). Das lufttrockene Praseochlorid ergab beim Erhitzen mit Oxalsäure, Erkaltenlassen und Versetzen mit wenig Weingeist wieder das ursprüngliche Salz in fast der berechneten Menge, durch alle Reaktionen identifizierbar. Andererseits lieferte das Praseosalz ganz in Übereinstimmung mit Werners schöner Beobachtung[1] beim Erhitzen mit Natriumnitrit und wenig Essigsäure Croceochlorid, durch Ammoniumsulfat (quadratische Tafeln) und Kaliumbijodid (hochroter krystallinischer Niederschlag) als solches erkannt. Bei dieser Gelegenheit kann ich hinzufügen, dafs Aquotetrammin-Chloropurpureokobaltchlorid auf dieselbe Weise mit Natriumnitrit und Essigsäure behandelt, Flavosalz liefert.[2] Das Oxalochlorid kann dagegen lange Zeit im Wasserbade mit Natriumnitrit und etwas Essigsäure erhitzt werden, ohne dafs sich weder Flavo- noch Croceosalz bilden. Die schönen, ziemlich grofsen Krystalle, die sich beim Erkalten abscheiden, enthalten nicht salpetrige Säure, sondern stellen Tetrammin-Oxalopurpureonitrat dar.

Das Oxalotetramminchlorid läfst sich mit Ammoniak kochen

---

[1] *Diese Zeitschr.* 8, 182.

[2] Weil nun Praseochlorid so leicht in Aquotetramminchlorid übergeht, so entsteht aus dem ersteren gleichzeitig mit Croceosalz auch Flavosalz. Dasselbe konnte Werner nicht bemerken, weil er das Croceosalz als Chlorid isolierte, und das sehr leicht lösliche Flavochlorid dann in der Mutterlauge gelöst bleibt. Folgender Versuch zeigt es aber deutlich. 1 g Praseochlorid, 2 g $NaNO_2$, 10 ccm Wasser und 6 Tropfen 30 %iger Essigsäure wurden 5 Minuten im Wasserbade erhitzt. Nach Abkühlen, wo sich Croceochlorid abscheidet, wurde mit 12 ccm verdünnter Salpetersäure versetzt. Beim Umrühren, Stehenlassen in kaltem Wasser, Filtrieren, Waschen mit verdünnter Salpetersäure, dann mit Weingeist, und Lufttrocknen wurden 0.7 g Croceonitrat erhalten. Dasselbe enthielt aber auch Flavonitrat. Denn das Salz gab, nach Schütteln mit 7 ccm kaltem Wasser, ein Filtrat, das eine fast gesättigte Lösung von Flavonitrat darstellte: mit KJ_2 erstarrte sie nämlich zu schwarzen Nadeln, mit H_2SiF_6, $(NH_4)_2C_2O_4$, Na_2PtCl_6 und K_2PtCl_4 wurde sie sogleich und reichlich in den für Flavosalze charakteristischen Formen gefällt. Nimmt man an, dafs die Lösung gesättigt war, würde das Croceonitrat etwa $^1/_3$ seines Gewichts an Flavonitrat enthalten haben, mehr aber auch nicht; denn der folgende Auszug mit 7 ccm kaltem Wasser gab mit KJ_2 sogleich Croceoperjodid und wurde erst nach mehrstündigem Stehen mit H_2SiF_6, $(NH_4)_2C_2O_4$ und Na_2PtCl_6 gefällt. — 1 g Aquotetramminchlorid ergab, genau auf dieselbe Weise behandelt, 0.7 g reines Flavonitrat.

ohne dadurch in Roseosalz überzugehen. Wird es mit frisch gefälltem Silberoxyd und Wasser geschüttelt, so erhält man eine tiefcarmoisinrote, stark alkalische Flüssigkeit, die das Tetrammin-Oxalopurpureokobalthydrat enthält, denn mit verdünnter Salzsäure scheidet sie das Oxalochlorid, von allen gewöhnlichen Reaktionen dieses Salzes, annähernd vollständig ab.

Das Oxalochlorid löst sich in etwa 140 Teilen kalten Wassers mit carmoisinroter Farbe und neutraler Reaktion. Die gesättigte Lösung zeigt gegen Reagentien folgendes:

Verdünnte Salzsäure fällt beim Umrühren und Stehenlassen annähernd vollständig das unveränderte Salz als glänzenden carmoisinroten Niederschlag, der unter dem Mikroskop kleine, schlecht ausgebildete, sechsseitige Tafeln zeigt, oft zu Aggregaten mit einspringenden Winkeln verwachsen.

Verdünnte Bromwasserstoffsäure fällt weit unvollständiger; auf Zusatz von Weingeist liefert sie aber einen Niederschlag, der von dem Chlorid kaum zu unterscheiden ist (s. u.).

Verdünnte Salpetersäure fällt nicht sogleich, aber beim Stehen; auf Zusatz von wenig Weingeist annähernd vollständig. Der carmoisinrote Niederschlag besteht aus langen, dünnen, schief abgeschnittenen oder durch ein Doma beendigten Nadeln, häufig zu verästelten und besenförmigen Aggregaten verwachsen.

Verdünnte Schwefelsäure fällt erst bei längerem Stehen; auf Zusatz von wenig Weingeist fast vollständig. Der carmoisinrote Niederschlag zeigt sich unter dem Mikroskop als aus Aggregaten kleiner, fast rhomboidaler Tafeln bestehend (s. u.).

Wasserstoffsiliciumfluorid fällt nicht, aber auf Zusatz von wenig Weingeist fast vollständig, carmoisinrot. Unter dem Mikroskop rhombische, gewöhnlich schlecht ausgebildete Tafeln.

Wasserstoffplatinchlorid fällt sogleich einen voluminösen, chamoisgelben Niederschlag. Gewöhnlich gesteht das ganze. Der Niederschlag zeigt unter dem Mikroskrop besenförmige Bündel äufserst kleiner, dünner Nadeln. Beim Stehen verändert der Niederschlag sich in einen weit weniger voluminösen, aus kleinen scharlachroten Krystallen bestehenden (s. u.).

Kaliumplatinchlorür giebt beim Schütteln bald einen fast carmoisinroten, deutlich krystallinischen Niederschlag, der unter dem Mikroskop flache, ziemlich lange, oftmals einseitig gezahnte, fast halb farrenkrautähnliche Nadeln, bisweilen zu fast dreieckigen oder stundenglasähnlichen Aggregaten ausgebildet (s. u.).

Natriumgoldchlorid giebt beim Umrühren bald einen fast scharlachroten Niederschlag von wohl ausgebildeten, ziemlich dicken, rhombischen Tafeln und Prismen.

Natriumdithionat fällt sogleich einen schwach glänzenden, krystallinischen Niederschlag, aus mikroskopischen dünnen, zugespitzten Nadeln bestehend. Die Fällung scheint vollständig zu sein.

Kaliumchromat fällt sofort rötlichgelb. Unter dem Mikroskop kleine, schlecht ausgebildete Tafeln und Nadeln.

Kaliumdichromat giebt sogleich goldglänzenden Niederschlag. Unter dem Mikroskop abgerundete Aggregate dünner Tafeln.

Kaliumbijodid liefert beim Stehen mehrere Millimeter grofse, dunkelgrün kantharidenglänzende, völlig undurchsichtige, rhomboidale Tafeln von 75°.

Ammoniumoxalat fällt beim Stehen schön glänzende, violettrote, rhombische Tafeln.

Quecksilberchlorid, gewöhnl. Natriumphosphat, Natriumpyrophosphat, Rhodankalium, festes Jodkalium sind ohne fällende Wirkung.

Bromid, C_2O_4:Co.$(NH_3)_4$.Br. — Aus der gesättigten Chloridlösung durch Überschufs von halbkonzentrierter Bromwasserstoffsäure und Weingeist. 1 g des Chlorids liefert 1.05 g Bromid. Dem Chlorid zum Verwechseln ähnlich.

0.4228 g (neben Vitriolöl getr., wo das lufttrockne nur Spuren verlor) ergaben nach Kochen mit Natron 0.2672 g AgBr und 0.2247 g $CoSO_4$.

		Rechnung:	Gefunden:
Co	59	20.00	20.22
Br	80	27.12	26.89.

Sulfat, $[C_2O_4:Co.(NH_3)_4]_2.SO_4,2H_2O$. — Aus 1 g Chlorid in 150 ccm kaltem Wasser auf Zusatz von 10 ccm verdünnter Schwefelsäure und 75 ccm in Anteilen zugesetztem Weingeist von 95 %. Carmoisinrotes Krystallpulver, aus, auch unter dem Mikroskop kleinen, rhombischen Tafeln bestehend. Ausbeute 0.95 g. Verliert neben Vitriolöl schnell 1, dann sehr langsam noch 1 Mol. Wasser. Nicht eben leicht löslich in kaltem Wasser. Die Lösung wird sogleich und reichlich durch Chlorbaryum, nicht aber, selbst beim Stehen, durch Calciumacetat gefällt.

0.4061 g (an der Luft getr.) verloren neben Vitriolöl in 24 Stunden 0.0138 g, dann sehr langsam noch 0.0116 g. Neben Wasser hingestellt wog das Salz wieder 0.4062 g. Nach Kochen mit Natron etc. wurden erhalten: 0.1724 g $BaSO_4$ und 0.2281 g $CoSO_4$.

		Rechnung:	Gefunden:
2Co	118	21.00	21.38
SO_3	80	14.24	14.57
H_2O	18	3.20	3.40
H_2O	18	3.20	2.94.

Chloroplatinat, $[C_2O_4:Co.(N_3H)_4]_2.PtCl_6,H_2O$. — Die Lösung von 1 g Chlorid in 150 ccm kaltem Wasser wird auf Zusatz von etwas mehr als der berechneten Menge Wasserstoffplatinchlorid (1:10) sogleich und fast vollständig gefällt. Das ganze gesteht zu einem chamois gefärbten Magma von unter dem Mikroskop äufserst dünnen Nadeln, oftmals wie Haare gekrümmt, oftmals besen- und garbenförmig verwachsen. Aber beim Umrühren oder Stehenlassen verändert sich der Niederschlag gänzlich, vermindert sein Volum aufserordentlich und verwandelt sich in ein scharlach- bis carminrotes Pulver, aus mikroskopischen, wohlausgebildeten Kryställchen bestehend, gewöhnlich rektangulären oder quadratischen Tafeln, deren Ecken durch eine oder mehrere Pyramidenflächen abgeschnitten sind. Fast ganz unlöslich in Wasser, unlöslich in Weingeist. Das lufttrockne verliert nichts neben Vitriolöl, nur Spuren bei mehrstündigem Erhitzen auf 100°. Ausbeute 1.65 g.

0.4603 g ergaben nach Schmelzen mit Soda: 0.4600 g AgCl, 0.1907 g $Pt+Co_6O_7$ (=41.43 %, Rechn. 41.16 %), 0.2720 g $Pt+CoSO_4$ (=59.09 %, ber. 59.00 %) und 0.1039 g Pt.

		Rechnung:	Gefunden:
Co	118	13.79	13.90
Pt	195	22.78	22.57
6Cl	213	24.88	24.72.

Nach der Analyse enthält das Salz sicherlich 1 Mol. Wasser, welches bei 100° nicht fortgeht.

Chloroplatinit, $[C_2O_4:Co.(NH_3)_4]_2.PtCl_4,1^1/_2H_2O$. — Aus 1 g des Chlorids, in 150 ccm kaltem Wasser gelöst, erhält man beim Zusatz von Kaliumplatinchlorür in 10 %iger Lösung beim Stehenlassen das Chlorplatinit in der S. 431 beschriebenen Gestalt und sehr nahe in der berechneten Menge (gef. 1.46 g). Verliert neben Vitriolöl sehr langsam $1^1/_2$ Mol. Wasser.

0.4852 g (lufttr.) verloren neben Vitriolöl langsam 0.0187 g (= 3.85 %; Rechn. 3.57 %). Die rückständigen 0.4665 g ergaben nach Schmelzen mit Soda: 0.3509 g AgCl, 0.2139 g $Pt+Co_6O_7$ (= 45.85 %; ber. 45.67 %), 0.3059 g $Pt+CoSO_4$ und 0.1194 g Pt.

Neben Vitriolöl:		Rechnung:	Gefunden:
2Co	118	15.39	15.23
Pt	195	25.42	25.59
4Cl	142	18.51	18.61.

Oxalat, $[C_2O_4:Co.(NH_3)_4]_2.C_2O_4$. — Wird 1 g des Chlorids mit 25 ccm Wasser und 10 ccm verdünntem Ammon längere Zeit erhitzt, so löst sich das Salz einfach, ohne in Roseosalz überzugehen. Denn wird die heifse Flüssigkeit mit Oxalsäure schwach übersättigt, so scheidet sie beim langsamen Erkalten einen prachtvoll glänzenden, rotvioletten, krystallinischen Niederschlag von dem normalen Oxalat ab. Dem Chlorid sehr ähnlich. Zeigt sich unter dem Mikroskop wesentlich als rhomboidale Tafeln von 59°. In kaltem Wasser schwer löslich. Verliert neben Vitriolöl nur schwache Spuren.

0.3887 g (neben Vitriolöl getr.) verbrauchten nach Kochen mit Natron 23.6 ccm Chamäleonlösung, deren 100 ccm = 0.6822 g C_2O_3, und ergaben 0.2330 g $CoSO_4$.

		Rechnung:	Gefunden:
2Co	118	22.78 %	22.82 %
$3C_2O_3$	216	41.70 %	41.42 %.

Über die Einwirkung von Oxalsäure auf Dichrochlorid.

Behandelt man 2 g reines, umkrystallisiertes Dichrochlorid unter schwachem Erwärmen und Umrühren mit einer Lösung von 2 g Oxalsäure in 20 ccm Wasser, so wird das Salz in ein indigoblaues, glänzendes Krystallpulver verwandelt, während die obenstehende Flüssigkeit rot wird. Das blaue Salz ist in kaltem Wasser ganz unlöslich. Es wird daher mit Wasser, bis das Filtrat sich mit Silbernitrat nicht mehr trübt, dann mit Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 1.35 g. In schönerer Gestalt erhält man die Verbindung beim Übergiefsen von 2 g reinem Dichrochlorid mit einem kalten Gemisch von 20 ccm gesättigter Oxalsäurelösung mit 20 ccm Wasser. Hierdurch löst sich alles Dichrochlorid mit tief blauer Farbe. Die Lösung scheidet bei schwachem Erwärmen das reine Salz ab als indigoblauen Niederschlag von sehr schwach oder nicht dichroitischen, rhombischen Tafeln von 58.5°. Die Ausbeute ist dieselbe wie oben. Wendet man statt wässeriger Oxalsäure eine Lösung in gleichen Vol. Wasser und Weingeist von 95 % an, so wird fast alles Dichrochlorid in das blaue Salz umgebildet schon beim Stehenlassen in der Kälte, und die obenstehende Flüssigkeit erscheint fast farblos (schwach rötlich). Neben Vitriolöl ver-

liert die Verbindung nur Spuren und wurde daher auf diese Weise für die Analyse getrocknet. Auch bei 98° verliert sie übrigens nur Spuren. Bei längerem Stehen unter Wasser, besonders im Lichte, löst sich ein wenig mit roter Farbe.

0.4769 g ergaben nach dem Schmelzen mit Soda 0.3110 g $CoSO_4$ und 0.2831 g AgCl.

0.4271 g (andere Darst.) ergaben auf dieselbe Weise 0.2501 g AgCl.

0.4273 (desgl.) lieferten nach Kochen mit Natron 0.2533 g AgCl und 0.2748 g $CoSO_4$.

0.3076 g (desgl.) verbrauchten nach Kochen mit Natron 14.1 ccm einer Chamäleonlösung, deren 100 cm = 0.64035 g C_2O_3.

0.4427 g (dritte Darst.) wurden mit Salzsäure in einer schräg gestellten Flasche bis zur Reduktion erwärmt. Die Lösung wurde im Tiegel zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde erhitzt, bis aller Salmiak verflüchtigt war, und dann in 0.2846 g $CoSO_4$ verwandelt, welche, nach Befeuchten mit konz. Schwefelsäure und erneutem schwachen Glühen, 0.2850 g wogen.

Hieraus folgt die Zusammensetzung $[Co,(NH_3)_3]{}^{:C_2O_4}_{.Cl} . {}^1/_2 H_2O$:

		Rechnung:	Gefunden:			
Co	59	24.33	24.61		24.49	24.49
Cl	35.5	14.64	14.48	14.48	14.69	
C_2O_3	72	29.69			29.38	
$CoSO_4$	155	63.91	65.00		64.31	64.33.

Für ein Salz mit 1 Mol. Wasser berechnet sich 61.63 %, für ein wasserfreies 66.38 % $CoSO_4$. Beides scheint nach den Analysen gleich unwahrscheinlich.

Über die Einwirkung von Oxalsäure auf Ammonium-Diammin-kobaltnitrit.

Löst man 5 g Ammonium-Diamminkobaltnitrit in 25 ccm heifsem Wasser, versetzt mit 25 ccm gesättigter Oxalsäurelösung und erhitzt 5 Minuten im siedenden Wasserbade, so scheidet sich, unter lebhafter Entwicklung von Stickstoff und Stickstoffoxyden, schon während des Erwärmens, besonders aber beim Erkaltenlassen, ein brauner grober Krystallsand ab, von unter dem Mikroskop kurzen, dicken, rhomboëderähnlichen Tafeln, nicht selten zu radial gestreiften Knöpfen verwachsen. Nach vollständigem Abkühlen und Stehen wird filtriert, mit kaltem Wasser bis zur neutralen Reaktion, dann mit Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 3.5 g. Das Salz kann aus heifsem Wasser umkrystallisiert werden, beim Lösen auf dem Filtrum bleibt, besonders wenn bei der Darstellung zu lange

erhitzt wurde, ein Rückstand von oxals. Kobaltoxydul als blafsrotes unlösliches Krystallpulver. Das braune Salz löst sich in etwa 280 T. kaltem Wasser mit brauner Farbe und neutraler Reaktion, etwas leichter in heifsem. Neben Vitriolöl verliert es ziemlich langsam, bei 90° schnell 5 % Wasser. Es enthält aufser höheren Kobaltoxyden Oxalsäure, salpetrige Säure, Ammoniak und Wasser.

Betreffend die quantitative Analyse ist zu bemerken, dafs die salpetrige Säure wegen der Gegenwart von Oxalsäure kaum direkt bestimmt werden kann. Ich habe daher die Menge Sauerstoff bestimmt, welche nötig ist, um die in 100 T. Salz vorhandene salpetrige und Oxalsäure zugleich zu oxydieren. In einer anderen Portion desselben Präparats wird dann die Oxalsäure für sich als gebrannter Kalk bestimmt. Die der gefundenen Oxalsäuremenge entsprechenden Sauerstoffprozente wurden von dem vorigen abgezogen, und aus der Differenz die salpetrige Säure als NO_2 berechnet. Unter diesen Umständen würde aber voraussichtlich die Bestimmung des Gesamtstickstoffs nach Dumas eine recht unsichere Ammoniakbestimmung liefern. Denn der als Ammoniak vorhandene Stickstoff mufste wieder durch Abziehen des als salpetrige Säure vorhandenen vom Gesamtstickstoff berechnet werden. Ich habe es daher vorgezogen, das Ammoniak direkt durch Destillation mit Natron zu bestimmen, obwohl ich früher,[1] in Übereinstimmung mit Versuchen von Gibbs und Genth,[2] gefunden hatte, dafs Ammoniakbestimmungen in diesen Verbindungen, so ausgeführt, etwas zu niedrig ausfallen. Herr Cand. S. P. L. Sörensen, welcher die Güte hatte, die Destillationen auszuführen, fand nun, dafs man bei Anwendung von Kjeldahl's Destillationsapparat, welcher es ermöglicht, die Destillation sehr lange fortzusetzen, bei allen in dieser Beziehung untersuchten Kobalt- und Chromammoniaksalzen sehr zufriedenstellende Resultate erhält, was offenbar bei Arbeiten mit diesen Verbindungen eine grofse Erleichterung sein wird. Er will später selbst darüber berichten.

Die Analysen des braunen Salzes ergaben nun folgendes:

1. 0.4669 g (lufttr.) verloren neben Vitriolöl 0.0223 g Wasser = 4.78 %. Die rückständigen 0.4446 g ergaben nach Kochen mit Natron 0.2800 g $CoSO_4$ = 24.00 % Co, und ein Filtrat, das 45.4 ccm Chamäleonlösung verbrauchte, deren 100 ccm = 0.1423 g O. Das trockne Salz verbrauchte somit 14.53 % O.

---

[1] *Journ. prakt. Chem.* [2] **18**, 246.
[2] *Sill. Amer. Journ.* [2] **23**, 238.

2. 0.4702 g (desgl., dasselbe Präp.) verloren neben Vitriolöl 0.0224 g = 4.75 % H_2O. Die rückständigen 0.4478 g ergaben 0.2812 g $CoSO_4$ = 23.95 % Co und 0.0775 g CaO = 22.25 % C_2O_3, entsprechend 4.94 % O. 14.53—4.94 = 9.59 % O entsprechen 27.57 % NO_2.

3. 0.4900 g (lufttr., 2. Darst., umkrystallisiert) verloren neben Vitriolöl 0.0243 g = 4.96 % H_2O. Die rückständigen 0.4657 g ergaben 0.2899 g $CoSO_4$ = 23.70 % Co und 0.0775 g CaO = 21.40 g C_2O_3, entsprechend 4.76 % O.

4. 0.4591 g (dasselbe Präparat) verloren neben Vitriolöl 0.0227 g = 4.94 % H_2O. Die rückständigen 0.4364 g ergaben 0.2735 g $CoSO_4$ = 23.86 % Co und verbrauchten 44.4 ccm $KMnO_4$ von obigen Stärke = 14.50 % O. 14.5—4.76 = 9.74 % O entsprechen 28.00 % NO_2.

5. 0.4370 g (lufttr., 3. Darst.) verloren neben Vitriolöl 0.0222 g = 5.08 % H_2O. Die rückständigen 0.4148 g ergaben 0.2604 g $CoSO_4$ = 23.89 % Co und verbrauchten 41,6 ccm $KMnO_4$ = 14.27 % O.

6. 0.5216 g (dasselbe Präparat) verloren neben Vitriolöl 0.0265 g = 5.07 % H_2O. Die rückständigen 0.4951 g ergaben 0.3129 g $CoSO_4$ = 24.06 % Co und 0.0810 g Ca = 21.04 % C_2O_3, entsprechend 4.68 % O. 14.27—4.68 = 9.59 % O entsprechen 27.57 % NO_2.

7. 0.5690 g (neben Vitriolöl getr.) ergaben beim Destillieren mit Natron in Kjeldahls Apparat ein Destillat, welches 5.33 ccm einer Schwefelsäure neutralisierte, deren 20 ccm = 0.24806 g NH_3, enthielten somit 11.62 % NH_3.

8. 0.7458 g (desgl.) verbrauchten, auf dieselbe Weise behandelt, 7.10 ccm derselben Säure, enthielten folglich 11.81 % NH_3.

9. 0.4545 g (lufttr.) verloren bei 90° schnell 0.0240 g = 5.28 % H_2O.

Somit wurden gefunden in dem neben Vitriolöl getrockneten Salze im Mittel:

	Co	23.91 : 59 = 0.4052 = 4 . 0.1013.
	NO_2	27.71 : 46 = 0.6024 = 6 . 0.1004.
	C_2O_4	26.35 : 88 = 0.2994 = 3 . 0.0998.
	NH_3	11.72 : 17 = 0.6894 = 7 . 0.0985.
Differenz:	H_2O	10.31 : 18 = 0.5728 = 6 . 0.0955.
		100.00.

Es kann demnach nicht bezweifelt werden, dafs das neben Vitriolöl getrocknete Salz $Co_4(NO_2)_6(C_2O_4)_3(NH_3)_7.(H_2O)_6$ enthält. Das sieht nun ziemlich verwickelt aus. Indessen giebt die kaltwässerige Lösung mit Silbernitrat ein Silbersalz (s. u.), das auf 4 Atome Co 1 Atom Ag hält. Es liegt daher nahe, in obiger Formel $1NH_3$ als NH_4 anzunehmen. Das neben Vitriolöl getrocknete Salz wird alsdann:

$$Co_4(NO_2)_6(C_2O_4)_3(NH_3)_6(NH_4),6H_2O,$$

das lufttrockne hält noch $3H_2O$.

		Rechnung:	Gef. im Mittel·
4Co	236	23.51 %	23.91 %
$6NO_2$	276	27.49 %	27.71 %
$3C_2O_4$	264	26.29 %	26.35 %
$7NH_3$	119	11.85 %	11.72 %
H	1	0.10 %	
$6H_2O$	108	10.76 %	10.31 %
	1004	100.00 %	
$3H_2O$ im lufttrocknen	54	5.10 %	4.98 %.

Hiergegen scheint aber zu sprechen, dafs dieses Ammoniumsalz alsdann nur $3C_2O_4 + 6NO_2$, somit nur 12 Äqu. elektronegatives Radikal enthält, während nach dem vorstehenden $(NH_4 + 4Co^{III})$ 13 Äqu. zu erwarten wären. Indessen wäre es auch möglich, das 1 Atom Co als Co^{II} vorhanden wäre. Das ist nun in der That der Fall, und wird durch die Zusammensetzung desjenigen Salzes dargethan, welches durch Fällen der kaltwässerigen Lösung des Ammoniumsalzes mit einer Luteokobaltsalzlösung entsteht. Dasselbe enthält nämlich auch 4 Atome Co, wovon das eine als Luteokobalt vorhanden ist (s. u.):

$$[Co.6NH_3][Co_3.(NO_2)_6.(NH_3)_6.(C_2O_4)_3],6H_2O.$$

Da die Fällung fast ganz vollständig ist, so müssen hier im Ammoniumsalze $1NH_4 + 1Co$ mit $[Co(NH_3)_6]^{III}$ vertauscht worden sein, und danach im Ammoniumsalze 1 Atom Co zweiwertig sein. Dafs dem so ist, liefs sich nun auch direkt beweisen. Versetzt man die kaltgesättigte Lösung des Ammoniumsalzes mit Natron bei möglichstem Luftabschlufs, so entsteht ein grünlichblauer voluminöser Niederschlag, der beim Erwärmen mit ein wenig Natron beim Luftabschlufs zu blafsrotem Kobaltoxydulhydrat wird. Da das im Salze vorhandene dreiwertige Kobalt gar nicht durch Natron in der Kälte oder bei schwachem Erwärmen gefällt wird, läfst sich der Gehalt des Salzes an zweiwertigem Kobalt sogar quantitativ bestimmen.

0.5275 g (lufttr.) wurden in 150 ccm lauwarmen Wasser gelöst. Nach Zusatz von Natron zu stark alkalischer Reaktion wurde filtriert, der Niederschlag mit kaltem Wasser bis zu farblosem Filtrat, dann mit kochendem ganz verdünntem Natron, bis der grünblaue Niederschlag schwarz geworden, schliefslich mit kochendem Wasser gewaschen. Der geglühte Niederschlag wurde in 0.0795 g $CoSO_4$ (= 6.04 % Co in dem neben Vitriolöl getrockneten Salz) umgebildet.

0.6667 g (desgl.) ergaben auf dieselbe Weise 0.1015 g $CoSO_4$ = 6.09 % Co in dem neben Vitriolöl getrockneten Salz (Rechn. für 1 At. Co = 5.88 %).

Das braune Salz ist somit zweifellos im Doppelsalz von Co^{II} und NH_4:

$$[(NO_2)_2.Co(NH_3)_2.C_2O_4]_2.Co^{II},(NO_2)_2.Co.(NH_3)_2.C_2O_4.NH_4.9H_2O.$$

Das obenerwähnte Silbersalz ist ganz ähnlich zusammengesetzt, nur mit Silber statt Ammonium, das Luteokobaltsalz ist:

$$[(NO_2)_2.Co(NH_3)_2.C_2O_4]_3.[Co(NH_3)_6],6H_2O.$$

Das Silbersalz wird erhalten beim Fällen der kalt gesättigten Lösung des Ammonium-Kobalt-Salzes mit Silbernitrat. Der Niederschlag ist sehr schwerlöslich, doch leichter löslich als das Luteokobaltsalz. Es wird mit 50%igem Weingeist gewaschen. Braun, krystallinisch; die sehr kleinen Krystalle ähneln unter dem Mikroskop vollständig dem Ammonium-Kobaltsalz. Hält $9H_2O$, wovon 3 neben Vitriolöl entweichen.

0.4582 g (lufttr.) verloren neben Vitriolöl 0.0229 g=5% H_2O (Rechn. 4.70%). Die rückständigen 0.4553 g lieferten, nach Kochen mit salzsaurem Wasser bis zur Reduktion von Co^{III} zu Co^{II}, 0.0557 g AgCl. Das Filtrat wurde eingedampft, schliefslich mit Schwefelsäure, und ergab 0.2450 g $CoSO_4$.

0.4995 g (desgl., zweites Präp.) verloren neben Vitriolöl 0.0289 g = 5.78% H_2O. Die rückständigen 0.4706 g ergaben 0.0609 g AgCl und 0.2635 g $CoSO_4$.

Neben Vitriolöl:		Rechnung:	Gefunden:	
4Co	236	21.57	21.45	21.31
Ag	108	9.87	9.64	9.74

Beide Analysen zeigen, dafs das Salz auf 1 At. Silber 4 At. Co hält (gef. 4.07, 4.00).

Das Luteosalz wird fast ganz vollständig abgeschieden beim Zusatz von verschiedenen löslichen Luteokobaltsalzen zu der kalt gesättigten Lösung des Ammonium-Kobaltsalzes 1 g des letzteren ergab reichlich 1 g des Luteosalzes. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ganz unlöslich in Weingeist von 50%, daher mit letzterem zu waschen. Sehr kleinkrystallinisch, aber ganz von der Gestalt des Ammonium-Kobaltsalzes. Bei Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure scheidet sich fast alles als Luteokobalt vorhandene Kobalt als Luteokobaltnitrat ab. Hält $6H_2O$, wovon die 3 neben Vitriolöl entweichen.

0.4140 g (lufttr.; aus Luteonitrat) verloren neben Vitriolöl 0.0246 g und ergaben nach Kochen mit verdünnter Salpetersäure und Eindampfen mit Salz- und Schwefelsäure 0.2421 g $CoSO_4$.

0.3021 g (desgl.) verloren neben Schwefelsäure 0.0163 g und verbrauchten nach Kochen mit Natron etc. 28.4 ccm einer Chamäleoulösung, deren 100 ccm = 0.1423 g O.

0.4825 g (lufttr.; aus Luteochlorid) verloren neben Vitriolöl 0.0270 g. Das Salz wurde im Wasserbade mit verdünnter Salpetersäure erhitzt. Nach Zersetzung und vollständigem Abkühlen wurde das Luteonitrat abfiltriert, mit kalter verdünnter Salpetersäure, dann mit Weingeist gewaschen etc. Das Luteonitrat ergab 0.0675 g $CoSO_4$. Das Filtrat vom Luteonitrat, das fast alles Kobalt als Co^{II} und nur eine schwache Spur als Luteonitrat enthielt, wurde zur Trockne gebracht, dann mit Salzsäure zur Trockne verdampft, der Rückstand schwach geglüht, bis aller Salmiak verflüchtigt, dieser Rückstand mit Salzsäure und Schwefelsäure zur Trockne verdampft und schwach geglüht. So wurden 0.2146 g $CoSO_4$ erhalten.

	Salz mit $3H_2O$:		Rechnung:	Gefunden:		
	4Co	236	23.73	23.67	23.57	
	1Co	59	5.93		5.64	
	9O	144	14.48	14.2		
Im Salz mit $6H_2O$	$3H_2O$	54	5.15	5.94	5.73	5.60.

Das Kobalt im Luteokobalt verhält sich zum Kobalt in der komplexen Säure wie 1 : 3.18, oder wenn man in Betrachtung nimmt, daſs Spuren des Luteokobalts gelöst bleiben, wie 1 : 3.

Ammonium-Dinitrodiamminkobaltoxalat.

$(NO_2)_2.Co.(NH_3)_2.C_2O_4.NH_4,H_2O$.

Obige Salze leiten sich von einer Säure $(NO_2)_2.Co.(NH_3)_2.C_2O_4.H$ ab. Um diese oder doch das entsprechende Ammoniumsalz zu erhalten, habe ich die Oxalsäure auf Ammonium-Diamminkobaltnitrit bei niedrigerer Temperatur einwirken lassen. Nach mehreren Versuchen bin ich bei folgendem Verfahren stehen geblieben, welches erlaubt, etwa 90 % des Ammonium-Diamminnitrits in Gestalt von Ammoniumsalz und Ammonium-Kobaltsalz zu gewinnen.

Zu diesem Zweck löst man 20 g Ammonium-Diamminnitrit in 100 ccm warmem Wasser und 10 g krystallisierte Oxalsäure in 50 ccm warmem Wasser. Wenn beide Lösungen eine Temperatur von 50° zeigen, werden sie gemischt. Nach wenigen Minuten entwickeln sich dann ohne weitere Wärmezufuhr Stickstoff und Stickstoffoxyde in reichlicher Menge, während sich gleichzeitig ein Niederschlag von Ammonium-Kobaltsalz abscheidet und nach längerem Stehen darüber gröſsere Krystalle des Ammoniumsalzes. Nach 24stündigem Stehen hat sich der Niederschlag auf dem Boden kaum weiter vergröſsert, dagegen die Menge der gröſseren Krystalle sehr zugenommen. Die Flüssigkeit wird abfiltriert, und das mitgelaufene Salz auf dem Filtrum mit wenig Wasser gewaschen. Das Filtrat

(A) wird bei Seite gestellt, und die grofsen Krystalle beim Behandeln mit etwa 350 ccm kaltem Wasser in Anteilen gelöst und die Lösung durch dasselbe Filtrum filtriert. In dieser Flüssigkeit (B) sowie in (A) hat man nun das Ammoniumsalz, während das in kaltem Wasser schwerlösliche Ammoniumkobaltsalz sich auf dem Filtrum befindet und aus heifsem Wasser umkrystallisiert werden kann. (A) wird mit 10, (B) mit 15 g troubliertem, in Wasser klar löslichem Salmiak versetzt, wo sich das Ammoniumsalz sogleich in schön braunen Kryställchen abscheidet. Beide Niederschläge werden auf einem Filtrum gesammelt und vor der Saugpumpe zuerst mit ein wenig Wasser, dann mit Weingeist von 45—50 % Tr, schliefslich mit Weingeist von 90° Tr chlorfrei gewaschen und an der Luft getrocknet. So erhält man 12.5 g schön glänzendes, rotbraunes Ammoniumsalz, 3.2 g krystallinisches Ammonium-Kobaltsalz, und aus den wässerigen Lösungen, aus welchen ersteres mit Salmiak abgeschieden wurde, kann auf Zusatz von Kobaltvitriollösung und Stehenlassen noch etwa 2.5 bis 3 g Ammonium-Kobaltsalz gewonnen werden.

Das Ammoniumsalz erscheint unter dem Mikroskop als rhombische, häufig an den langen Seiten etwas eingeschnittene Prismen. Es verliert neben Vitriolöl ziemlich langsam, bis 90° schnell 1 Mol. Wasser. Es löst sich mit schön brauner Farbe und neutraler Reaktion in etwa 30 Teilen kaltem Wasser. Die Lösung wird in der Kälte nicht durch Natron gefällt.

0.4056 g (lufttr.) verloren neben Vitriolöl 0.0245 g H_2O und ergaben nach Kochen mit Natron 0.2065 g $CoSO_4$. Das Filtrat vom Kobaltoxyd verbrauchte 44.1 ccm Chamäleonlösung, deren 100 ccm = 0.1423 g O, d. h. 15.5 % O.

0.5043 g (desgl.; dasselbe Präp.) verloren neben Vitriolöl 0.0286 g H_2O und ergaben 0.2563 g $CoSO_4$ und 0.0917 g CaO = 23.38 % C_2O_3, entsprechend 5.2 % O. 15.5—5.2 = 10.3 % O entsprechen 29.61 % NO_2.

0.4690 g (lufttr.; zweites Präp.) wurden in KJELDAHL's Apparat mit Natron destilliert. Das Destillat neutralisierte 6.22 ccm einer Schwefelsäure, deren 10 ccm = 0.12403 g NH_3.

0.4588 g (desgl., dasselbe Präp.) verloren bei 90° in 2 Stunden 0.0274 g, in weiteren 4 Stunden kaum mehr.

Lufttrocken:		Rechnung:	Gefunden:		
$2NO_2$	92	29.77	29.61		
Co	59	19.09	19.38	19.35	
$3NH_3$	51	16.51			16.45
H	1	0.32			
C_2O_4	88	28.48		28.57	
H_2O	18	5.83	6.04	5.67	5.97
	309	100.00 %			

Das Salz löst sich in verdünnter Salzsäure wie im Wasser und wird aus der Lösung unverändert gefällt. Die entsprechende Säure bildet sich dabei nicht. 2 g Ammoniumsalz in einem kalten Gemenge von 30 ccm halbkonzentrierter Salzsäure und 30 ccm Wasser gelöst und mit 3 Vol. Weingeist von 95° Tr versetzt, schieden beim Abkühlen allmählich einen dunkelbraunen Niederschlag von unter dem Mikroskop ausgezeichnet scharf ausgebildeten Prismen mit Pyramiden und Domen. Derselbe wurde mit Weingeist von 90° Tr chlorfrei gewaschen und wog lufttrocken 1.3 g. Eine Ammoniakbestimmung ergab 16.52 % NH_3, so dafs das unveränderte Salz vorliegt. Dagegen läfst sich die Säure in wässeriger Lösung erhalten beim Behandeln des feingepulverten Silbersalzes (s. u.) mit der berechneten Menge normaler Salzsäure. Sie reagiert stark sauer und fällt fast vollständig Silbernitrat; die Lösung läst sich aber nicht eindampfen: neben Vitriolöl verdunstet wird sie allmählich zersetzt unter Abscheidung des Ammonium-Kobaltsalzes.

Die kalt gesättigte Lösung des Ammoniumsalzes wird durch fast alle Metallsalzlösungen gefällt unter Abscheidung von braunen krystallinischen Niederschlägen, welche sehr häufig fast genau die Gestalt des Kobalt-Ammoniumsalzes zeigen. So liefert:

Natriumacetat beim Stehen schöne, ein paar Millimeter lange, wohl ausgebildete, rhombische Prismen (s. weiter unten).

Silbernitrat liefert einen fast zinnoberroten, deutlich krystallinischen Niederschlag (s. u.)

Mercuronitrat fällt sogleich und vollständig einen silberglänzenden, chamois gefärbten Niederschlag von dünnen, auch unter dem Mikroskop undeutlichen Blättchen. Aus einer verdünnten Lösung des Ammoniumsalzes fällt Mercuronitrat dasselbe Salz in prächtigen, spitz rhomboidalen, gestreiften Tafeln von etwa 48°.

Kaliumacetat fällt annähernd vollständig braun und krystallinisch (s. u.).

Thalliumsulfat fällt fast vollständig rotbraun, krystallinisch. Die oben stehende Flüssigkeit ist fast farblos. Unter dem Mikroskop zeigt der Niederschlag einseitig gehackte Prismen, am häufigsten zu garbenförmigen Aggregaten verwachsen mit fast halbzirkulärer konkaver Begrenzung.

Baryumchlorid fällt sogleich braungelb, selbst unter dem Mikroskop höchst undeutlich krystallinisch. Beim Stehen verändert sich aber der Niederschlag in grofse, wohl ausgebildete Krystalle (s. u.)

Strontiumnitrat fällt nicht, selbst nach 24stündigem Stehen.

Calciumchlorid giebt bei längerem Stehen einen kleinen Niederschlag von ziemlich grofsen und dicken rhombischen Tafeln mit verschiedenen Kombinationen.

Bleiacetat fällt unvollständig, fast mennigrot. Der Niederschlag zeigt unter dem Mikroskop ausschliefslich sehr kleine, sechsseitige, radial gestreifte Knöpfe.

Berylliumchlorid verhält sich ganz ähnlich.

Magnesiumsulfat fällt fast vollständig, gelbbraun. Der Niederschlag gleicht vollständig dem Ammonium-Kobaltsalz; doch ist die Knopfform überwiegend (s. u.).

Zinkchlorid verhält sich ähnlich, der Niederschlag zeigt gröfsere, aber nicht so gut ausgebildete Formen.

Cadmiumsulfat im Überschufs fällt gar nicht. Wird dagegen wenig Cadmiumsalz zu der Lösung des Ammonium-Dinitrooxalats gesetzt, entsteht, jedoch eine keineswegs vollständige, rotbraune Fällung von wohl ausgebildeten rhombischen Prismen, von verschiedenen Domen begrenzt. Auch die rhomboederähnliche Form kommt vor, doch kaum rein.

Cupridsulfat fällt, in nicht zu grofser Menge zugesetzt, annähernd vollständig. Der Niederschlag ist dem Cadmiumsalz ähnlich und löst sich in überschüssigem Kupfervitriol.

Mangansulfat verhält sich ganz ähnlich.

Nickelnitrat und Kobaltnitrat fällen annähernd vollständig, rotbraun, pulverig. Unter dem Mikroskop zeigen die Niederschläge scharf ausgebildete, rhomboëderähnliche Formen, häufig zu radial gestreiften Knöpfen verwachsen.

Ferrosulfat verhält sich ähnlich: die obenstehende Flüssigkeit mufs sogleich abgegossen werden, sonst tritt Zersetzung ein.

Aluminiumsulfat fällt fast ganz vollständig, gelbbraun. Die obenstehende Flüssigkeit erscheint farblos. Kleine, aber scharf ausgebildete rhomboëderähnliche Formen.

Chromidsulfat und Ferridchlorid verhalten sich ganz ähnlich.

Mercuridchlorid fällt nicht, aber Mercuridnitrat fast vollständig, fast mennigrot. Der Niederschlag zeigt selbst bei 300maliger Vergröfserung eben erst erkennbare, abgerundete, oblong sechsseitige Formen.

Von diesen zahlreichen Salzen habe ich einige wenige, welche mir gröfseres Interesse zu haben schienen, analysiert.

Natriumsalz, $(NO_2)_2.Co.(NH_3)_2.C_2O_4.Na,2H_2O$. — Wurde erhalten beim Versuch, aus dem Ammoniumsalz wieder Diamminnitrit darzustellen. 2 g des Ammonium-Nitrooxalats wurden mit 2 g Natriumnitrit und 30 ccm Wasser bis gegen Kochen erhitzt, wo sich alles unschwer löst. Bei langsamem Erkalten schied sich eine reichliche Menge brauner, glänzender, mehrere Millimeter langer Prismen ab, welche nach Dekantieren der Mutterlauge, zuerst mit 50 %, dann mit starkem Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet wurden. Ausbeute 1.85 g. Das Salz verliert nur schwache Spuren neben Vitriolöl oder bei 90°, aber bei 100° in 5 bis 6 Stunden alles Wasser. Neben Wasser nimmt es genau die verlorene Wassermenge wieder auf. In kaltem Wasser löst es sich schwer, doch giebt die Lösung die gewöhnlichen Reaktionen mit Silber-, Ferrid-, Aluminiumsalzen u. m.

0.4971 g verloren bei 100° 0.0542 g in 5—6 Stunden, nach weiteren 12 Stunden kaum mehr. Nach einiger Stunden Stehen neben Wasser wog das Salz wieder 0.4967 g. Bei starkem Glühen in schräg gestelltem Platintiegel zersetzte es sich ruhig unter Hinterlassung von schwarzen Kobaltoxyden, kohlensaures und salpetrigsaures Natron. Der Rückstand wurde zuerst mit reinem, dann mit NH_4NO_3 haltendem Wasser ausgelaugt (sonst gehen die feinzerteilten Kobaltoxyde leicht durchs Filtrum). Erhalten wurden 0.1039 g Na_2SO_4 und 0.2337 g $CoSO_4$.

		Rechnung:	Gefunden:
Co	59	17.77	17.89
Na	23	6.93	6.79
$2H_2O$	36	10.84	10.90

Wird 1 g des Salzes mit 2 g $NaNO_2$ in ca. 15 ccm Wasser im Wasserbade etwa eine Stunde erhitzt, oder genauer solange, dafs das Salz sich nach völligem Erkalten nicht mehr abscheidet, und wird ein wenig oxals. Natron abfiltriert, so giebt die Flüssigkeit, nach Zusatz von Kaliumacetat und Umrühren, einen recht erheblichen Niederschlag von Kalium-Diamminkobaltnitrit, welcher, nach wiederholtem Waschen mit Wasser in kleinen Anteilen, alle diesem Salze charakteristischen Reaktionen zeigt.

Silbersalz, $(NO_2)_2.Co.(NH_3)_2.C_2O_4.Ag,H_2O$. — Der fast zinnoberrote Niederschlag zeigt unter dem Mikroskop Prismen mit starker Tendenz zu Zwillingbildung, daher häufig eingeschnitten, nicht selten plötzlich verjüngt, so dafs zwei Individuen nur wie durch einen dünnen Stiel verbunden sind. Nicht ganz unlöslich in reinem Wasser, daher mit 50 %igen Weingeist zu waschen.

0.5058 g (lufttr.) verloren neben Vitriolöl 0.0228 g und ergaben beim Kochen mit salzsaurem Wasser 0.1811 g AgCl. Das Filtrat wurde eingedampft, zuletzt mit Schwefelsäure, und lieferte 0.1988 g $CoSO_4$.

		Rechnung:	Gefunden:
Co	59	14.79	14.77
Ag	108	27.07	26.95
H_2O	18	4.51	4.51

Kaliumsalz, $(NO_2)_2.Co.(NH)_2.C_2O_4.K,H_2O$. — Zu der klaren Lösung von 1 g des Ammoniumsalzes werden 5 ccm Kaliumacetatlösung (1 : 5) gefügt, wo das Kaliumsalz sich fast vollständig als brauner, krystallinischer Niederschlag abscheidet. Unter dem Mikroskop kürzere oder längere, ganz wohl ausgebildete, rhombische Prismen. Aus dem Filtrat kann durch Zusatz von Weingeist noch etwas ausgeschieden werden. Zuerst mit 50 %igem, dann mit 95 %igem Weingeist zu waschen, bis das Filtrat durch Natriumplatinchlorid nicht mehr gefällt wird. Ausbeute im ganzen fast 1 g. Verliert nur Spuren neben Vitriolöl, sondern bei 100° 1 Mol. Wasser. Zersetzt sich ganz ruhig beim Glühen in der Luft und hinterläſst einen Rückstand von höheren Kobaltoxyden, K_2CO_3 und KNO_2.

0.4948 g (neben Vitriolöl getr.) ergaben nach starkem Glühen in einer Platinschale einen wässerigen Auszug, der (vergl. das Natriumsalz) 0.1465 g geschmolzenes KNO_2 lieferte. Auſserdem wurden 0.2334 g $CoSO_4$ erhalten.
0.3920 g verloren bei 100° 0.0220 g.

		Rechnung:	Gefunden:
Co	59	17.88	17.96
K	39.1	11.82	11.43
H_2O	18	5.46	5.61

Baryumsalz, $[(NO_2)_2.Co.(NH_3)_2.C_2O_4]_2.Ba,3H_2O$. — Verfährt man wie beim Kaliumsalze, nur mit Anwendung von 10 ccm Chlorbaryumlösung (1 : 15), so entsteht sogleich ein braungelber Niederschlag von auch unter dem Mikroskop undeutlichen Aggregaten sehr kleiner Krystalle. Bald aber verwandelt er sich unter starker Volumverminderung in ziemlich groſse, wohlausgebildete, vielflächige Kombinationen dunkelbrauner Krystalle. Mit kaltem Wasser bis zum Aufhören der Chlorreaktion, dann mit Weingeist zu waschen. Ausbeute 0.9 g. Verliert nur Spuren neben Vitriolöl, aber bei 100° $3H_2O$.

0.4454 g, welche neben Vitriolöl nur wenig verloren hatten, verloren bei 100° 0.0334 g und ergaben bei Erwärmen im Wasserbade mit salz- und schwefelsaurem Wasser, unter gleichzeitiger Luftentwickelung und Reduktion

des Kobaltoxyds in Oxydulsalz, 0.1409 g $BaSO_4$. Beim Eindampfen des Filtrats wurden 0.1891 g $CoSO_4$ erhalten.

Neben Vitriolöl:		Rechnung:	Gefunden:
2Co	118	16.01	16.16
Ba	137	18.59	18.60
$3H_2O$	54	7.33	7.50

Ammonium-Magnesiumsalz, $[(NO_2)_2.Co.(NH_3)_2.C_2O_4]_2Mg, (NO_2)_2.Co.(NH_3)_2.C_2O_4.NH_4,6H_2O$. — Wie das Kaliumsalz, nur mit Anwendung von 5 ccm Magnesiumacetat (1 : 12). Die Fällung ist gelbbraun, erscheint sogleich und setzt sich gut ab. Über die Gestalt s. S. 443. Das Filtrat ist nur schwach gefärbt. Das Salz ist mit Weingeist von 90° Tr zu waschen. Es verliert nur Spuren neben Vitriolöl und bei 100°.

0.5083 g (bei 100° getr.) wurden in lauwarmem Wasser (30—40°) gelöst und mit Natron gefällt, wo sich $Mg(OH)_2$ abschied, das mit kaltem Wasser bis zu farblosem Filtrat, dann mit siedendem gewaschen wurde. Es ward in Salzsäure gelöst und die Lösung mit NH_4Cl, NH_3 und Na_2HPO_4 versetzt. Das blendend weiſse Ammonium-Magnesium-Phosphat ergab 0.0606 g $Mg_2P_2O_7$ (das eine sehr schwache Spur von Kobalt enthielt). Das Filtrat von $Mg(OH)_2$ wurde längere Zeit gekocht zur Abscheidung des Kobaltoxyds, welches 0.2411 g $CoSO_4$ lieferte. Aus dem Filtrat vom Kobaltoxyd wurde die Oxalsäure als Kalksalz abgeschieden, das 0.0872 g CaO ergab.

Bei 100°:		Rechnung:	Gefunden:
3Co	177	18.27	18.25
Mg	24	2.48	2.58
$3C_2O_3$	216	22.29	22.05

Das Ammonium-Kobaltsalz ist ganz analog dem Ammonium-Magnesiumsalze zusammengesetzt, verliert somit die 3 Mol. Wasser, welche bei dem direkt dargestellten neben Vitriolöl entweichen (vergl. S. 438). Zeigt sich unter dem Mikroskop ausschlieſslich aus kleinen hexagonalen, radial gestreiften Knöpfen bestehend.

0.4919 g (neben Vitriolöl getr., wo das lufttrockene nur 0.85 % verloren hatte) wurde in lauwarmem Wasser gelöst und mit Natron gefällt. Dieser Niederschlag lieferte 0.0766 g $CoSO_4$. Das Filtrat wurde wie gewöhnlich mit Natron gekocht. Aus dem so abgeschiedenen Kobaltoxyd wurden 0.2264 g $CoSO_4$ erhalten. Das Filtrat vom letzten Natronniederschlag verbrauchte auf gewöhnliche Weise 49.4 ccm Chamäleonlösung, deren 100 ccm = 0.1423 g O.

Neben Vitriolöl:		Rechnung:	Gefunden:
3Co	177	17.63	17.52
1Co	59	5.87	5.93
9O	144	14.34	14.3

Luteokobaltsalz, $[(NO_2)_2.Co.(NH_3)_2.C_2O_4]_3.[(NH_3)_6Co],6H_2O$, aus dem Ammoniumsalz dargestellt, ist ganz identisch mit dem aus dem Ammonium-Kobaltsalze dargestellten (S. 439) und verliert wie dieses 3 Mol. H_2O neben Vitriolöl.

0.5026 g (lufttr.) verloren neben Vitriolöl 0.0256 g H_2O = 5.09 % (berechnet 5.15 %) und wurde dann, wie das aus dem Ammonium-Kobaltsalz dargestellte behandelt. Gefunden wurden im Luteokobaltnitrate 0.0700 g $CoSO_4$ = 5.59 % Co (im neben Vitriolöl getrockneten; Rechn. 5.93 %), im Filtrate vom Luteonitrat 0.2265 g $CoSO_4$ = 17.24 % Co (im entwässerten; ber. 17.12 %). Im ganzen wurden somit 23.83 % Co gefunden (ber. 23.73 %) und in dem komplexen Säurerest 3.08 (ber. 3) mal so viel wie im Luteokobaltreste.

Oben wurde nachgewiesen, dafs das Ammoniumsalz dieser Reihe sich in kalter verdünnter Salzsäure wie in Wasser auflöst und aus der Lösung durch Weingeist unverändert abgeschieden werden kann. Stellt man das Salz unter halbkonzentrierter Salzsäure unter zeitweiligem Umrühren hin, so tritt, unter schwacher Gasentwicklung, allmählich eine Veränderung mit ihm ein, die sich dadurch anzeigt, dafs es erheblich an Volum abnimmt. Es zeigt nun unter dem Mikroskop die scharf ausgebildeten, rhomboëderähnlichen Formen des Ammonium-Kobaltsalzes und ist in der That in dieses Salz verändert worden. Denn die wässerige Lösung des gereinigten Salzes giebt nun mit Natron in der Kälte und bei Luftabschlufs Kobaltoxydulhydrat. Wahrscheinlich ist der Vorgang der folgende:

$$4(NO_2)_2.Co.(NH_3)_2.C_2O_4.NH_4 + 5HCl = [(NO_2)_2.Co.(NH_3)_2.C_2O_4]_3 : {NH_4 \atop Co} + 5NH_4Cl + C_2H_2O_4 + NO_2 + NO_2H.$$

Mit konzentrierter Salzsäure ist der Vorgang wieder ein anderer. Beim Stehen unter 10 T. konz. Salzsäure unter Abkühlen löst das Salz sich allmählich mit tief olivengrüner Farbe auf und scheidet danach allmählich, besonders beim Umrühren, einen hellgrünen, äufserst kleinkrystallinischen Niederschlag ab. Das Ammonium-Kobaltsalz verhält sich ganz ähnlich. Giefst man die in beiden Fällen tief blaugrüne, obenstehende Flüssigkeit scharf ab und wäscht den Niederschlag ein paar mal durch Dekantieren mit konzentrierter, dann auf dem Saugfiltrum mit halbkonzentrierter Salzsäure, welch letztere nicht viel auflöst, schliefslich säurefrei mit absolutem Weingeist, so erhält man, nach sofortigem Trocknen neben Vitriolöl aus 5 g des Ammoniumsalzes 2.2 bis 2.4 g des

grünen Salzes. Letzteres ist identisch mit dem von WERNER[1] beschriebenen Diaquochloropraseochlorid. Durch Fällen der konzentrierten wässerigen, tief blauen Lösung mit konz. Salzsäure, wie WERNER vorschreibt, wird es in gröfseren, doch immerhin kleinen Krystallen erhalten. Es gleicht dann unter dem Mikroskop auffallend dem Dichrochlorid, und die kleinen zugespitzten, oftmals kreuzweise verwachsenen Prismen zeigen deutlichen Dichroismus, das sehr an den des Dichrochlorids erinnert, aber doch viel schwächer ist.

Da WERNER sein Salz erhielt beim Auflösen von Kalium-Diamminkobaltnitrit in konzentrierter Schwefelsäure und Zutropfen von konz. Salzsäure unter guter Kühlung, habe ich dasselbe Verfahren mit dem Ammonium-Nitrodiamminoxalat versucht. Hier tritt jedoch sogleich Reduktion zu Kobaltoxydulsalz ein, und es bildet sich gar kein grünes Salz. Da WERNER's Mitteilung nur eine ganz vorläufige war, habe ich das grüne Salz nicht näher untersuchen wollen. Nur durch Analyse und durch Vergleich mit dem nach WERNER's Verfahren dargestellten Salz habe ich die Identität festgestellt.

0.3320 g (umkrystallisiert, neben Vitriolöl getr.) ergaben nach Kochen mit Natron 0.6087 g AgCl und 0.2193 g $CoSO_4$.

0.5080 g (desgl.) wurden in KJELDAHL's Apparat mit Natron destilliert. Das Destillat neutralisierte 5.87 ccm Schwefelsäure, deren 10 ccm = 0.12115 g NH_3.

		Rechnung:	Gefunden:
Co	59	25.05	25.21
$2NH_3$	34	14.44	14.02
$2H_2O$	36	15.29	(15.41)
3Cl	106.5	45.22	45.35
$Cl_2.(Co.[NH_3]_2(OH_2)_2.Cl$		100.00 %	

Sofern die Analogie mit dem Dichro- und Praseochlorid, welche die äufseren Eigenschaften und die Zusammensetzung dieses grünen Salzes andeuten, durch das chemische Verhalten desselben dargethan wird, so unterliegt es keinem Zweifel, dafs WERNER's Ansicht, auch in meiner viergliedrigen Ammoniakgruppe lasse sich Ammoniak durch Wasser vertreten, richtig ist. Aber, wie ich es wiederholt hervorgehoben habe, in dieser Beziehung ist kein prinzipieller Unter-

[1] *Diese Zeitschr.* 8, 172 f.

schied zwischen WERNER's Ansichten und den meinigen vorhanden. Wie ich in meinen langjährigen Untersuchungen über diese Art von Verbindungen immer vorgegangen bin, Erweiterungen in der Theorie nur dann vorzunehmen, wenn die Thatsachen dazu zwangen, so auch hier. So lange ich nur bewiesen hatte, dafs an Metall gebundenes $NH_3.X$ durch $OH_2.X$ vertreten werden konnte, wagte ich nicht anzunehmen, dafs auch an Ammoniak gebundenes $NH_3.X$ durch OH_2X, und noch weniger, dafs $NH_3.NH_3.X$ durch $OH_2.OH_2.X$ substituiert werden konnte. Wird das aber bewiesen, nun dann ist die Theorie zu erweitern, die Grenze für die Substitutionsfähigkeit des Ammoniaks durch Wasser ist weiter zu setzen.

Die minimale Leitfähigkeit der Triamminkobaltnitrite scheint mir deshalb wenig beweisend, weil es sich um salpetrigsaure Salze handelt. Solche zeigen, wie ich früher hervorhob, so häufig ein anomales Verhalten, dafs es sehr gewagt scheint, bei einer Hypothese von der Tragweite wie die WERNER'sche sich eben auf Nitrite zu beziehen. Eine minimale Leitfähigkeit des Dinitrotriamminchlorids würde schon mehr beweisen. Immerhin zeigt eine solche geringe Leitfähigkeit, wie auch P. KLASEN[1] bemerkt, doch nur an, dafs das betreffende Salz bei seiner Lösung nur in geringem Grade in seine Ionen zerfällt. Dieser Zerfall beruht nun auf der Gröfse des elektrischen Gegensatzes derselben. Chlorkalium zerfällt sehr vollständig, Quecksilberchlorid sehr unvollständig. Nun wäre es wohl möglich, dafs der elektrische Gegensatz zwischen $(NO_2)_2.Co.(NH_3)_3$ und X (besonders, wenn $X = NO_2$) sehr viel geringer wäre als zwischen den Ionen in Metallammoniaksalzen, welche die viergliederige Ammoniakgruppe enthalten. Zeigt doch der Umstand, dafs die Atomgruppe $(NO_2)_2.Co.(NH_3)_2$ entschieden geneigt ist, analog mit den schwach elektropositiven Metallen wie Cr^{III}, Co^{III}, Ir^{III}, Rh^{III} u. m. a., gepaarte Säuren zu bilden, eben an, dafs die verminderte Zahl von Ammoniakgruppen den elektropositiven Charakter des ammoniakhaltigen Radikals erheblich abschwächt. Eine andere, in dieselbe Richtung zeigende Thatsache werde ich unten erwähnen.

Nun wird man bemerkt haben, dafs WERNER, in seiner Replik[2] auf meine kritischen Bemerkungen zu seiner Theorie,[3] sich aus-

---

[1] *Öfvers. of Svenske Vet. Ak. Förh.* (1895) 5, 297. *Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 1487.

[2] *Diese Zeitschr.* 8, 153.

[3] *Diese Zeitschr.* 7, 316.

schliefslich an diese zwei Punkte hält. Dagegen hat er meine Einwände gegen die Substituierbarkeit von NH_3 oder OH_2 durch Cl, NO_3 u. s. w. und umgekehrt, gar nicht berührt. Und doch beruht seine ganze Stereochemie der Metallammoniaksalze — die jedoch mit der in der organischen Chemie benutzten nur den Namen gemein hat — eben auf jener Substituierbarkeit. Gegen diese Stereochemie möchte ich noch ein paar Bemerkungen machen, zu welchen mir die in diesem Aufsatz mitgeteilten neuen Thatsachen Veranlassung geben.

Es will mir nämlich scheinen, dafs die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Pentammin-Oxalopurpureokobaltsalze sich nur sehr gezwungen, wenn überhaupt, mit Werner's Ansichten vereinigen lassen. Da er doch wohl auch annehmen mufs, dafs C_2O_4 mit Cl_2 äquivalent ist, bleibt in seinem Oktaeder nur für 4 NH_3 Platz: es sind jedoch thatsächlich fünf vorhanden. Dagegen versteht man leicht, dafs solche zweiwertige Säureradikale, wie C_2O_4 in der hier besprochenen Reihe, SO_4 in den analogen Sulfatopurpureokobaltsalzen,[1] gleichzeitig an Kobalt und an die einzelstehende Ammoniakgruppe gebunden sein können, wie es die ältere Theorie annimmt, und dafs diese eigentümliche Stellung den ganzen Komplex C_2O_4 verhindert, als Ion aufzutreten. Jedenfalls scheint aus dem Verhalten der p-Oxalopurpureosalze zu folgen, dafs der eine von den 5 Ammoniaken eine Sonderstellung einnimmt. Dasselbe ging bekanntlich aus meinen früheren Untersuchungen hervor: das Aquotetramminchlorid tauscht leicht $OH_2.Cl$ mit $NH_3.Cl$, das p-Chloropurpureochlorid unter Umständen ein $NH_3.Cl$ mit $OH_2.Cl$ um. Im Xanthochlorid wird ebenfalls leicht ein $NH_3.Cl$ durch NO_2 substituiert. Im Aquotetrammin-xanthochlorid wird $OH_2.Cl$ leicht durch $NH_3.Cl$ ersetzt. Eine solche Sonderstellung des einen Ammoniaks in den Pentamminsalzen ist gewiss mit Werner's Stereochemie kaum vereinbar. Dasselbe gilt bei der durch die leichte Bildung von Flavosalzen und Nitrodiammin-oxalaten aus Diamminnitriten bewiesenen Sonderstellung der zwei von den vier Nitrogruppen in der letztgenannten Salzreihe. Aber auch andere Schwächen zeigen besonders die Nitrodiamminoxalate bei Werner's Stereochemie an. Zunächst nämlich die übergrofse Zahl von Isomeren, welche sie voraussetzt. Von Nitrodiamminoxalaten sind nach Werner's Theorie nicht weniger als 15 isomere Reihen existenzfähig. Solches ist ja allerdings möglich, wahrscheinlich kann

[1] *Journ. pr. Chem.* [2] 31, 262.

man es aber doch nicht nennen. Dann aber läfst sich aus dem Ammonium-Nitrodiamminoxalat, unter Abspaltung von Ammoniumoxalat, sehr leicht ein Salz darstellen von der Zusammensetzung:

$$[(NO_2)_2Co.(NH_3)_2]_2.C_2O_4,$$

somit normales Nitrodiamminkobaltoxalat oder, was eigentlich auf dasselbe hinauskommt, Nitrodiammin-Nitrodiamminoxalat, jedenfalls eine Verbindung, die mit WERNER's System ganz unvereinbar ist. Erklärt er doch selbst: „eine Verbindung der Formel $M^{III}(NH_3)_2X_3$ besteht überhaupt nicht."[1]

Zur Darstellung dieser Verbindung übergiefst man in einer Probierröhre 4 g Ammonium-Nitrodiamminoxalat mit 25 ccm konz. kalter Salpetersäure. Hierin löst sich das Salz unter Umrühren vollständig ohne Gasentwicklung zur klaren, dunkelbraunen Flüssigkeit, welche sich jedoch sehr bald zu trüben anfängt unter Abscheidung eines rotbraunen, sehr kleinkrystallinischen Niederschlags, der im Verlauf etwa einer Stunde fast die ganze Flüssigkeit anfüllt. Man giefst nun das ganze in 50 ccm kaltes Wasser, kühlt ab, filtriert vor der Saugpumpe, wäscht mit kaltem Wasser, bis das Filtrat oxalsäurefrei, dann mit Weingeist, bis es vollständig säurefrei, schliefslich am besten mit absolutem Alkohol, und trocknet neben Vitriolöl.[2] Ausbeute 2.45 g (Rechn. 2.86 g). Unter dem Mikroskop zeigt das Salz ausschliefslich sehr kleine ()förmige Krystalle.

0.3370 g (neben Vitriolöl getr.) verbrauchten nach Kochen mit Natron etc. 38.7 ccm einer Chamäleonlösung, deren 100 ccm = 0.1507 g O, somit 17.31 % O, und lieferten 0.2308 g $CoSO_4$.

0.5171 g (desgl.) ergaben 0.3537 g $CoSO_4$ und eine Menge Calciumoxalat, welche beim Weifsglühen 0.0633 g CaO hinterliefs, 15.72 % C_2O_3 entsprechend. Dem entsprechen 3.49 % O, und 17.31 + 3.49 = 13.82 % O entsprechen 39.73 % NO_2.

0.4683 g (desgl.) wurden mit Natron in KJELDAHL's Apparat destilliert. Das Destillat verbrauchte 5.63 ccm einer Schwefelsäure, deren 10 ccm = 0.12115 g NH_3.

		Rechnung:	Gefunden:	
$4NO_2$	184	40.17	39.73	
2Co	118	25.77	26.06	26.04
$4NH_3$	68	14.85	14.57	
C_2O_4	88	19.21	19.21	
$[(NO_2)_2.Co.(NH_3)_2]_2.C_2O_4$	458	100.00 %	99.57 %	

[1] *Diese Zeitschr.* 3, 275.

[2] An der Luft dauert das Trocknen wegen der grofsen Feinverteilung des Salzes sehr lange.

Dieser Zusammensetzung der Verbindung entspricht nun in unzweideutiger Weise das Verhalten derselben.

Vor Allem mufs erwähnt werden, dafs, während das Salz in kaltem Wasser ganz unlöslich ist (das Filtrat wird kaum sichtbar, wenn überhaupt, durch Schwefelammonium gebräunt) und sich beim Erwärmen mit Wasser unter Abscheidung von Kobaltoxydhydrat zersetzt, so wird beim Erhitzen des Salzes mit der berechneten Menge Ammoniumoxalat das ursprüngliche Ammonium-Nitrodiamminoxalat rückgebildet:

$$[(NO_2)_2.Co.(NH_3)_2]_2.C_2O_4 + C_2O_4(NH_4)_2 = 2(NO_2)_2.Co.(NH_3)_2.C_2O_4.NH_4.$$

0.5 g des Salzes wurden mit 0.17 g reinem Ammoniumoxalat[1] und 15 ccm Wasser im Wasserbad unter Umrühren bis zur Lösung erhitzt, was einige Minuten andauert. Sonderlich länger darf nicht erhitzt werden, weil sich sonst oxals. Kobaltoxydul abscheidet. Die braune Lösung schied beim Abkühlen nichts ab. Wurde sie nun mit 1 g festem Salmiak geschüttelt, so entsand ein reichlicher Niederschlag von Ammonium-Nitrodiamminoxalat in der gewöhnlichen Gestalt dieses Salzes.

Wie oben (S. 441) gereinigt, wog das so erhaltene Salz 0.35 g und lieferte alle die gewöhnlichen Reaktionen z. B. mit Silber-, Magnesium-, Kobalt- und Aluminiumsalzen. Hieraus geht hervor, dafs das Ammonium-Nitrodiamminoxalat ein Doppelsalz, die entsprechende Säure, $(NO_2)_2.Co.(NH_3)_2.C_2O_4.H$, ein saures Salz, dessen normales Salz die neue Verbindung darstellt. Allerdings scheint obige Darstellungsweise zur Erzeugung eines normalen Salzes eigentümlich. Ähnliches scheint jedoch öfters bei Oxalaten wenig elektropositiver Metalle wie Quecksilber (Mercurid), Cerium, wenn auch nur bei Anwendung verdünnter Salpetersäure, vorzukommen.

Beim Erhitzen mit Ammoniumnitrat, Ammoniak und Wasser liefert das normale Oxalat: Flavokobalt-Nitrodiamminkobaltoxalat:

$$(NO_2)_2.Co.(NH_3)_2.C_2O_4.(NH_3)_2.Co.(NO_2)_2 + 2NH_3 =$$
$$(NO_2)_2.Co.(NH_3)_2.C_2O_4.(NH_3)_4.Co.(NO_2)_2.$$

0.5 g normales Oxalat wurden mit 1 g Ammoniumnitrat, 10 ccm Wasser und einigen ccm verdünntem Ammoniak einige Minuten unter Umrühren im siedenden Wasserbade erhitzt. Bei

[1] Wenig mehr als das berechnete; sonderlich mehr darf nicht angewendet werden, weil die Lösung später mit festem Salmiak geschüttelt werden soll, und dieser beim Schütteln mit einer Lösung vom Ammoniumoxalat dasselbe fast vollständig ausscheidet.

schnellem Erkalten setzte sich in reichlicher Menge ein rötlichgelber Niederschlag von sehr kleinen, verfilzten Nadeln ab, der beim Umkrystallisieren aus heifsem Wasser und langsamem Erkalten sich fast vollständig wieder abschied, jetzt aber als bräunlich rote, mehrere mm lange, flache, gelbrot durchsichtige, schief abgeschnittene oder durch ein Doma beendigte Nadeln, nicht von dem synthetisch dargestellten und aus heifsem Wasser umkrystallisierten Salz zu unterscheiden. Aufserdem verhielten sich beide in allen Beziehungen gleich. Besonders gingen beide beim Stehen während ein paar Stunden unter verdünnter Salpetersäure in bräunlich gelbes saures Flavonitrat über, während die obenstehende Flüssigkeit braungelb erschien. Und die beiden so erhaltenen Salze ergaben, nach Waschen mit verdünnter Salpetersäure, dann säurefrei mit Weingeist und Trocknen an der Luft, genau dieselben Reaktionen des normalen Flavonitrats mit KJ_2, K_2PtCl_4, H_2SiF_6 und Na_2PtCl_6.

Erhitzt man obiges Gemenge nicht einige Minuten, sondern $^3/_4$ Stunde im Wasserbade, so erhält man beim Abkühlen nicht mehr die roten Nadeln, sondern gelbe Oktaëder. Da Flavokobaltoxalat eben in schiefen Oktaëdern auftritt, vermutete ich, dafs hier auch die andere Nitrodiammingruppe Ammoniak aufgenommen hatte. Dem ist aber nicht so. Die gelben Oktaëder bestanden aus Xanthonitrat, was wohl eigentlich nach dem Verhalten der Flavosalze unter diesen Umständen[1] auch nicht anders zu erwarten war.

Erhitzt man das normale Oxalat mit wenig mehr als 2 Mol. Natriumnitrit in wässeriger Lösung (0.5 g normales Oxalat, 0.17 $NaNO_2$, 10 ccm Wasser) einige Minuten im Wasserbade unter Umrühren, so löst sich alles leicht. Beim Erkalten scheidet sich annähernd die berechnete Menge Natrium-Nitrodiamminoxalat krystallinisch ab (vergl. S. 444), während das Filtrat reichlich Natrium-Diamminnitrit enthält und auf Zusatz von Kaliumacetat beim Stehen das schwerlösliche Kalium-Diamminnitrit annähernd vollständig absetzt, durch alle Reaktionen identifizierbar. Die Reaktion ist daher:

$$(NO_2)_2.Co.(NH_3)_2.C_2O_4.(NH_3)_2.Co.(NO_2)_2 + 2NaNO_2 =$$
$$(NO_2)_2.Co.(NH_3)_2.(NO_2)_2.Na + Na.C_2O_4.(NH_3)_2.Co.(NO_2)_2.$$

Obige Reaktionen sind von der Art, dafs sie das normale Oxalat zweifellos als solches charakterisieren.

---

[1] Vergl. *Diese Zeitschr.* 5, 165.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. November 1895.

Dimorphie des Eises.

Von

H. P. Barendrecht.

Vorläufige Mitteilung.

Wenn man eine Lösung von Wasser in einer Flüssigkeit, welche erst bei sehr niedriger Temperatur fest wird, abkühlt, beobachtet man folgendes:

Methylalkohol, Äthylalkohol, Propylalkohol, Isopropylalkohol, Butylalkohol, Allylalkohol, Äther, Glycerin, Äthylenglykol, Milchsäure scheiden alle bei niedriger Temperatur (erhalten durch feste Kohlensäure) manchmal sehr vollkommen entwickelte sechsstrahlige Krystalle aus, die in Habitus den bekannten Schneekrystallen sehr ähnlich sind.

In Mischungen von Wasser mit Äthylalkohol, Propylalkohol, Isopropylalkohol, Allylalkohol beobachtet man neben den hexagonalen auch grofse reguläre Krystallskelette, dem von Groth[1] abgebildeten Krystallgerippe vollkommen entsprechend. In Acetaldehyd bilden sich ebenso reguläre Krystalle; hier jedoch sind es drei senkrecht auf einander stehende Balken mit Querästen; also Habitus im regulären wie die ordentlichen Schneekrystalle im hexagonalen System. Durch Beobachtung zwischen gekreuzten Nikols mit durch ein Gypsblättchen erhaltener empfindlicher Farbe habe ich mich überzeugt, dafs die regulär genannten Krystalle auch wirklich regulär sind.

Direkte Isolierung behufs Analyse beider Krystallformen war nur sehr beschränkt möglich wegen der stark verzweigten, fast schwammartigen Beschaffenheit der Krystalle und dem Auftreten, besonders bei den Alkohollösungen, der zähen gelatinösen Konsistenz der Mutterlauge bei diesen Temperaturen. Aus etwa 60 $^0/_0$igem Acetaldehyd (wenn frisch destilliert und unter Kühlung mit Wasser gemischt) liefs sich mittels Abpressen oder Centrifugieren eine Krystallmasse isolieren, welche 37 $^0/_0$ Aldehyd zeigte.

---

[1] *Physikalische Krystallographie* (2. Aufl.), S. 534 (Fig. 563).

Zu derselben Zahl ungefähr kam ich früher bei den Isolirungsversuchen der hexagonalen Krystalle (die doch wohl unstreitbar Eiskrystalle sind) aus etwa 55 % Äthylalkohol-Wassermischung.

Wiewohl ich jetzt keine direkten Beweise habe, dafs hier wirklich blofs Wasserkrystalle vorlagen, so dürfen jedoch die angeführten Thatsachen genügen, zumal weil SCHUMACHER[1] schon reguläre Schneekrystalle beobachtet haben soll.

[1] *Die Krystallisation des Eises* (Leipzig 1844).

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Januar 1896.

Bücherschau.

Physikalisch-chemische Tabellen der anorganischen Chemie von KARL VON BUCHKA a. o. Professor der Chemie an der Universität Göttingen. Stuttgart. FERDINAND ENKE. 1895.

Das vorliegende grofse Tabellenwerk ist zunächst im Anschlusse an DAMMER's bewährtes „Handbuch der anorganischen Chemie", das im gleichen Verlage erschienen ist, ausgearbeitet, bildet jedoch nichtsdestoweniger ein Buch von durchaus selbständigem Charakter. Wenn wir auch das grofse Werk „Physikalisch-chemische Tabellen" von H. LANDOLT und R. BÖRNSTEIN besitzen, so sind trotzdem Tabellen, welche für den besonderen Zweck des Anorganikers gesammelt und zusammengestellt sind, doch durchaus willkommen. Und gerade dies ist sowohl die Entstehung, wie auch der schon im Titel ausgesprochene Zweck der Vorliegenden. Bei der Bearbeitung diente zunächst das in DAMMER's Handbuch der anorganischen Chemie aufgespeicherte sehr reichhaltige Zahlenmaterial als Grundlage. Naturgemäfs ist aber dieses Material in dem Handbuche, dessen Bearbeitung sehr verschiedene Autoren in die Hand genommen hatten, nicht überall in derselben Gleichmäfsigkeit und Vollständigkeit enthalten. Teils weil einige Teile doch älteren, andere jüngeren Datums sind, teils weil die Auffassung der Autoren gerade in Betreff der Ausführlichkeit mit welcher in das physikalisch-chemische Gebiet, oder gar in das rein physikalische eingedrungen werden soll, eine etwas verschiedene gewesen ist. Aus diesem Grunde war es notwendig, überall ergänzend und kontrollierend an das schon vorhandene Zahlenmaterial heranzugehen, eine gewifs sehr mühevolle, zeitraubende und verantwortungsvolle Aufgabe, der sich der Verfasser aber mit dankenswerter Ausdauer unterzogen hat. Es beziehen sich somit die Literaturangaben in diesen Tabellen zunächst auf die drei Bände des schon erwähnten Handbuches, überdies sind aber überall die neueren Originalarbeiten oder die ergänzenden Literaturstellen noch besonders citiert. Aufserdem sind die so erhaltenen Tabellen, wie der Verfasser hervorhebt, noch mit denen von LANDOLT und BÖRNSTEIN einer Vergleichung unterzogen worden. Inhalt des Werkes: I. Maafs- und Gewichtseinheiten. II. Atomgewichte der Elemente und ihre wichtigsten physikalischen Eigenschaften. III. Molekularformeln und die physikalischen Eigenschaften der

wichtigsten anorganischen Verbindungen. IV. Die specifischen Gewichte verschiedener anorganischer Gase und Flüssigkeiten. V. Absorptionskoëffizienten und Löslichkeit von Gasen in Wasser, Alkohol und in anderen Flüssigkeiten. VI. Löslichkeit verschiedener Salze und anderer Körper in Wasser, Alkohol und in anderen Flüssigkeiten. VII. Dampftension. VIII. Diffusion. IX. Kapillarität. X. Härteskala. XI. Wärme. XII. Licht. XIII. Elektricität. XIV. Chemische Analyse. Nachtrag. Organ.

Der höchst sorgfältige und korrekte Druck, sowie die Deutlichkeit und Klarheit der Tabellen verdienen besonders hervorgehoben zu werden, da sie die Benutzung des Werkes sehr erleichtern.

Richard Lorenz.

Sachregister.

R = Referat.

G.

H.

J.

K.

L.

M.

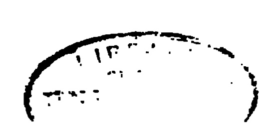
N.

O.

Autorenregister.

R=Referat, B=Bücherbesprechung.












U.C. BERKELEY LIBRARIES
C036236253